



TITLE:

有機コバルトカルボニルの反応に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

渡部, 良久

CITATION:

渡部, 良久. 有機コバルトカルボニルの反応に関する研究. 京都大学, 1965, 工学博士

ISSUE DATE:

1965-12-14

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r620>

RIGHT:

有機コバルトカルボニルの反応 に関する研究

渡 部 良 久

有機コバルトカルボニルの反応 に関する研究

渡 部 良 久

有機コバルトカルボニルの反応に関する研究

目 次

| | |
|---|----|
| 緒言 | 1 |
| 第1章 コバルト(II)錯塩と一酸化炭素との反応によるコバルトヒドロカルボニル の合成 | 5 |
| 1.1 まえがき | 5 |
| 1.2 各種有機化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応 | 5 |
| (1) 実験方法 | 5 |
| (2) 各種有機化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応 | 6 |
| (3) 各種有機イオウ化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応 | 8 |
| (4) L-シスチン—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応 | 9 |
| (5) チオセミカルバジドあるいはチオ尿素—コバルト(II)塩と一酸化炭素と の反応 | 13 |
| 1.3 シアン化カリウム—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応 | 16 |
| 1.4 まとめ | 21 |
| 文献 | 23 |
| 第2章 有機ハロゲン化合物とカリウムコバルトカルボニルとの反応——アシル ならびにアルキルコバルトカルボニルの異性化反応 | 24 |
| 2.1 まえがき | 24 |
| 2.2 ハロゲン化アルキルとカリウムコバルトカルボニルとの反応 | 25 |
| (1) 実験方法 | 25 |
| (2) 各種ハロゲン化アルキルとカリウムコバルトカルボニルとの反応 | 26 |
| (3) ヨウ化プロピルおよびα-ブロムプロピオン酸エチルとカリウムコバ ルトカルボニルとの反応 | 28 |

| | | |
|-----|--|----|
| 2.3 | ハロゲン化ブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応 — ブチリルならびにイソブチリルコバルトカルボニルの異性化反応 | 30 |
| (1) | 実験方法 | 31 |
| (2) | 反応温度ならびに反応雰囲気の影響 | 31 |
| (3) | 反応に使用する溶媒の影響 | 33 |
| (4) | 異性化機構に関する考察 | 40 |
| 2.4 | 塩化2-エチルブチリルならびに塩化カプロイルとカリウムコバルトカルボニルとの反応 — 2-エチルブチリルならびにカプロイルコバルトカルボニルの異性化反応 | 41 |
| 2.5 | まとめ | 43 |
| | 文献 | 45 |
| 第3章 | オレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 46 |
| 3.1 | まえがき | 46 |
| 3.2 | アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 46 |
| (1) | 実験方法 | 46 |
| (2) | 反応温度, 反応雰囲気ならびに一酸化炭素圧力の影響 | 47 |
| (3) | 反応温度転換の影響 — アシルコバルトカルボニルの異性化反応 | 52 |
| (4) | 反応雰囲気転換の影響 | 57 |
| (5) | まとめ | 59 |
| 3.3 | n-ブチルビニルエーテルとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 60 |
| 3.4 | スチレンとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 63 |
| 3.5 | 1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 66 |
| (1) | 反応温度の影響 | 67 |
| (2) | 溶媒の影響 | 70 |
| 3.6 | 各種オレフィンの反応性 | 74 |
| 3.7 | まとめ | 74 |
| | 文献 | 77 |
| 第4章 | アクリル酸エチルのオキシ反応 | 79 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.1 | まえがき | 79 |
| 4.2 | アクリル酸エチルのオキシ反応 | 79 |
| (1) | 実験方法 | 80 |
| (2) | 生成物組成におよぼす反応条件の影響 | 81 |
| A) | 反応温度の影響 | 81 |
| B) | 一酸化炭素分圧の影響 | 86 |
| C) | 水素分圧の影響 | 88 |
| 4.3 | まとめ | 94 |
| | 文献 | 95 |
| 第5章 | オレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 97 |
| 5.1 | まえがき | 97 |
| 5.2 | 各種オレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応 | 97 |
| (1) | 実験方法 | 97 |
| (2) | エチレンオキシド | 98 |
| (3) | プロピレンオキシド | 101 |
| (4) | シクロヘキセンオキシド | 104 |
| (5) | スチレンオキシド | 106 |
| (6) | エピクロルヒドリン | 108 |
| (7) | オレフィンオキシドとオレフィンとの反応性の比較 | 111 |
| 5.3 | まとめ | 112 |
| | 文献 | 113 |
| 第6章 | オレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応における有機 ならびに無機添加物の影響 | 114 |
| 6.1 | まえがき | 114 |
| 6.2 | コバルトヒドロカルボニルとプロピレンオキシドとの反応における各種 有機化合物の添加の影響 | 114 |
| (1) | 実験方法 | 114 |
| (2) | エチルアルコールの反応促進作用 | 115 |

| | |
|---|-----|
| (3) 各種有機化合物の添加による反応促進作用 | 120 |
| 6.3 コバルトヒドロカルボニルとスチレンオキシドとの反応におけるエチルアルコールの反応促進作用 | 123 |
| 6.4 コバルトヒドロカルボニルとエピクロルヒドリンとの反応におけるエチルアルコールの反応促進作用 | 125 |
| 6.5 まとめ | 129 |
| 6.6 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応における各種無機化合物の添加の影響 | 129 |
| (1) 実験方法 | 130 |
| (2) ハロゲン化銅ならびにハロゲン化銀の反応促進作用 | 130 |
| (3) 酸化銅ならびに酸化銀の反応促進作用 | 133 |
| (4) 各種無機化合物の添加の影響 | 136 |
| (5) 無機ならびに有機化合物を共に添加したときの反応促進作用 | 139 |
| 6.7 エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応における酸化第一銅の添加の影響 | 142 |
| 6.8 まとめ | 146 |
| 文献 | 147 |
| 第7章 オレフィンオキシドのヒドロホルミル化反応 | 148 |
| 7.1 まえがき | 148 |
| 7.2 プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応 | 148 |
| (1) 実験方法 | 148 |
| (2) 結果 | 149 |
| A) 反応温度の影響 | 149 |
| B) 混合溶媒の影響 — 添加物の影響 | 154 |
| 7.3 エピクロルヒドリンのヒドロホルミル化反応 | 157 |
| 7.4 エチレンオキシドのヒドロホルミル化反応 | 159 |
| 7.5 まとめ | 162 |
| 文献 | 163 |
| 総括 | 164 |

緒 言

1938年Roelen は Fischer-Tropsch 反応の研究中にオキシ反応を見出した。オキシ反応は一酸化炭素を原料とする合成反応において、金属カルボニルを触媒に用いた最初の例であって、その意義は極めて大きく、以来、この方面の研究は、広範囲にわたって行なわれている。特にオキシ反応は得られるアルデヒドを還元すると、簡単にいろいろの第一級アルコールが合成できるので、最近では、重要なユニットプロセスの一つになっている。

オキシ反応に関しては、¹⁾ 従来から実用上の問題と関連して数多くの研究が報告されているが、その反応機構すなわちコバルトカルボニルの触媒作用に関しては不明な点が少なくない。

1956年Orchin は²⁾ 通常オキシ反応条件下で、触媒として用いたジコバルトオクタカルボニルは容易にコバルトヒドロカルボニルに変換されることを認め、さらにこのものがオレフィンと反応することを示唆した。Kirch は³⁾ コバルトヒドロカルボニルはヘキセンと室温、一酸化炭素常圧下で反応して、 C_7 アルデヒドを与えることを明らかにし、この事実からオキシ反応におけるコバルト触媒はコバルトヒドロカルボニルとして関与していると推論した。同じ頃、Coffield は⁴⁾ 有機金属カルボニル化合物としてはじめてアルキルならびにアシルマンガンカルボニルの合成に成功し、その性質を検討して、一酸化炭素加圧下でアルキルマンガンペンタカルボニルは容易にアシルマンガンペンタカルボニルに変換されることを明らかにし、さらに C^{14} を用いてこの変化を追及して、アルキル基に挿入される一酸化炭素は雰囲気からくるものではなくマンガンに配位している一酸化炭素が移動したものであることを示した。このような事実は、金属カルボニルを触媒とする一酸化炭素挿入反応の機構を考察する上に、重要な知見であり、一酸化炭素の挿入は有機金属カルボニルを経由することが推察される。有機マンガンカルボニルに関連して、Hieber は⁵⁾ メチルコバルトカルボニルの合成を試み、Breslow は⁶⁾ はさらにアセチルコバルトカルボニルの合成についても検討した。一方、Heck は⁷⁾ コバルトヒドロカルボニルとオレフィンとの $0^\circ C$ 、一酸化炭素常圧下での反応において、2種（直鎖状、分枝状）のアシルコバルトカルボニルが生成することを明らかにし、この事実からオキシ反応においてコバルト触媒はコバルトヒドロカルボニルとしてオレフィンに作用し、アルキルならびにアシルコバルトカルボニルを経由してアルデヒドが生成するという反応機構を提案した。しかし、Heck は⁷⁾ はある種のオレフィン、例えばイソブチレンならびにアクリル酸メチルと

コバルトヒドロカルボニルとの 0°C 、一酸化炭素常圧下での反応ならびに 120°C におけるオキソ反応の両反応において生成物の直鎖構造ならびに分枝構造の組成が全く逆になることを認めており、この例からわかるように、コバルトヒドロカルボニルの反応については、今後なお研究を必要とするところが多い。

上記の事実から、オレフィンへのコバルトヒドロカルボニルによる一酸化炭素の導入は $\text{C}=\text{C}$ 結合のいずれの側の炭素にも起ることがわかる。この事実は $\text{Co}(\text{CO})_4$ 基の攻撃が $\text{C}=\text{C}$ 結合のいずれの炭素原子においても起りうることを示すものであるが、一方、アルキルおよびアシルコバルトカルボニルが異性化する可能性も考えられる。オキソ反応における生成物組成に影響する反応諸条件についてはすでに比較的詳しく研究されているが、コバルトヒドロカルボニルの反応という見地からすると、生成物組成に影響する因子としては $\text{C}=\text{C}$ 結合に対する $\text{Co}(\text{CO})_4$ 基の攻撃の方向ならびにアルキルならびにアシルコバルトカルボニルの異性化の二つが考えられる。この点に関する研究はこれまでには行なわれていない。オキソ反応における生成物組成を支配する因子が明白となり、そのコントロールが可能となれば、オキソ反応の有用性はさらに高まるものと期待される。

Seon¹⁰⁾ならびにEisenmann¹¹⁾はコバルトを触媒としてオレフィンオキシドと一酸化炭素ならびに水あるいはアルコールを反応させ、オキシ酸あるいはその誘導体を合成している。この場合もオレフィンの例からの類推によりコバルトヒドロカルボニルの反応が関与していると推察されるが、その機構は明らかではない。しかも、オレフィンオキシドのカルボニル化の研究例は極めて少なく、さらに研究を進めることによって新しい有用なオレフィンオキシドならびに一酸化炭素の利用法が得られるものと期待される。

以上主にオキソ反応に関連して、従来ことに最近行なわれている諸研究を概略述べ、それらより得られる参考知見ならびに、今後の問題点を指摘した。

本論文はコバルトヒドロカルボニルの合成にはじまり、各種有機化合物（オレフィン、オレフィンオキシドならびに有機ハロゲン化合物）との反応性、ならびに反応によって生ずるアルキルならびにアシルコバルトカルボニルの異性化反応について研究し、さらにこれら反応とオキソ反応との関連性についても検討した著者の研究を7章にわたって述べたものである。

第1章はコバルト(II)塩と一酸化炭素との反応によるコバルトヒドロカルボニルの合成に関する研究について述べたもので、各種有機化合物—コバルト(II)塩について、コバルト錯塩生成能と一酸化炭素に対する反応性の関係を検討して、従来知られているL-シスチンの他に、チオセミカルバジド—コバルト(II)塩も良く一酸化炭素と反応して好収率でコバルトヒドロカルボニルを生

成することを明らかにし、シアン化カリウム-コバルト(II)塩の場合についても比較検討して、これら各場合について統一的な反応機構を提案したものである。

第2章は、カリウムコバルトカルボニルとハロゲン化アルキルとの反応における、各種ハロゲン化アルキルの反応性ならびに反応生成物を検討して、アルキルあるいはアシルコバルトカルボニルが異性化することを明らかにし、ついでアシルコバルトカルボニルの異性化反応における反応温度、雰囲気、溶媒、アシル基の構造などの影響を明らかにしたものである。

第3章では、コバルトヒドロカルボニルと各種オレフィンとの反応について研究した。

アクリル酸エチル、*n*-ブチルビニルエーテル、スチレンなどの各反応の場合には、生成する2種(直鎖状、分枝状)のアシルコバルトカルボニルの異性体の組成は反応条件によって著しく異なり、これはアシルコバルトカルボニルの異性化反応に基づくことを明らかにし、1-ペンテンの場合についても反応条件の影響を検討した。また各オレフィンのオキシ反応における生成物組成との対比において、オキシ反応におけるアシルコバルトカルボニルの異性化反応の影響を考察した。

第4章はアクリル酸エチルならびにプロピレンのオキシ反応において、生成物組成におよぼす反応諸条件の影響を明らかにしたもので、アクリル酸エチルの場合には、反応温度、一酸化炭素分圧ならびに水素分圧などが生成物組成に著しい影響をおよぼすことを示し、これらの影響がアシルコバルトカルボニルの異性化反応に起因していることを論じた。

第5章ではコバルトヒドロカルボニルと各種オレフィンオキシドとの一酸化炭素常圧下、低温における反応を研究して、エチレンオキシドから β -オキシプロピオニルコバルトカルボニルが得られ、プロピレンオキシドならびにエピクロルヒドリンからは β -オキシブチリル構造のものが選択的に得られることを明らかにし、オレフィンオキシドもオレフィンと同様にしてヒドロホルミル化される可能性のあることを示した。

第6章はコバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応における、各種有機化合物ならびに無機化合物の添加の影響を検討したものであって、アルコール、ケトン、エーテル、カルボン酸エステルならびに第Ib族に属する銅ならびに銀の無機化合物の添加によって、反応が著しく促進されることを明らかにし、さらに上記の有機ならびに無機化合物を組み合わせると、その促進作用が相殺されることを明らかにした。この方法によって、比較的反応しにくかったエピクロルヒドリンの反応性を向上することができた。

第7章ではオレフィンオキシドのヒドロホルミル化反応について研究した。

プロピレンオキシドは容易にヒドロホルミル化を受けて、好収率で β -オキシ-*n*-ブチル

アルデヒドを生成するが、一方エチレンオキシドの場合には、目的のヒドロホルミル化生成物がほとんど得られず、代って高分子物質が得られた。そこで、前章の知見に基づき溶媒を種々検討した結果、アルコールなどを溶媒に使用すると、 β -オキシプロピルアルデヒドの生成が認められるようになった。エピクロルヒドリンの場合にも、アルコールを溶媒に使用することによってヒドロホルミル化が可能となった。

文 献

- 1) C.W.Bird, Chem.Revs., 62, 283 (1962)
- 2) M.Orchin, L.Kirch & I.Goldfarb, J. Am.Chem.Soc., 78, 5450 (1956).
- 3) L.Kirch & M.Orchin, ibid., 80, 4428 (1958) : 81, 3597 (1959).
- 4) T.H.Coffield, J.Kozikowski & R.D.Closson, J.Org.Chem., 22, 598 (1957) : Special Publ.No 13. p.136, London, The Chemical Society 1959.
- 5) W.Hieber, O.Vohler & G.Braun, Z.Naturforschung, 13b, 192 (1958).
- 6) D.S.Breslow & R.F.Heck, Chem. & Ind., 1960, 467.
- 7) R.F.Heck & D.S.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 83, 4023 (1961).
- 8) V.L.Hughs & J.Kirshenbaum, Ind. & Engng.Chem., 49, 1999 (1957) : Petroleum Refiner, 37, 209 (1958).
- 9) P.Pino, F.Piacenti & P.P.Neggiani, Chem. & Ind., 1961, 1400.
- 10) M.Seon & J.Leleu, U.S.Pat.278226, Feb.19 (1957) : Chem. Abstracts, 10564 (1957).
- 11) J.L.Eisenmann, R.L.Yamartino & J.F.Howard Jr., J.Org.Chem., 26, 2102 (1961).

第1章 コバルト(II)錯塩と一酸化炭素との反応によるコバルトヒドロカルボニルの合成

1.1 まえがき

Schubert¹⁾はL-システインのコバルト(II)錯塩に強アルカリ性水溶液中で一酸化炭素を反応させると、コバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が生成することを認めた。さらに、Schubert¹⁾はL-システインのコバルト(II)錯塩も同様に反応することを明らかにし、このものはL-システインのチオアルコール基およびカルボキシ基のイオウならびに酸素とコバルトが結合した構造を有すると推論している。これに対して、Neville²⁾はL-システイン-コバルト(II)錯塩のスペクトルによる研究を基にして、このものはイオウならびにアミノ基の窒素がコバルトに配位した構造をとると報告している。しかし、L-システイン-コバルト(II)錯塩の構造は不明であって、一酸化炭素との反応におけるL-システインのチオアルコール基、アミノ基ならびにカルボキシ基などの官能基による錯塩生成能と反応性との関係は明らかではない。

本章においては、各種有機化合物とコバルト(II)塩の系と一酸化炭素との反応を研究し、官能基による錯塩生成能と生成錯塩の一酸化炭素に対する反応性との関係を検討した。

また、Blanchard³⁾はシアニ化カリウムの共存下、強アルカリ性水溶液中で、コバルト(II)塩に一酸化炭素を反応させてもコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が生成することを認め、Hieber⁴⁾はこのものの生成機構に論及している。しかし、この反応におけるシアニオンの役割は明らかではない。

本章においては、シアノコバルト(II)錯塩と一酸化炭素との反応についてもさらに詳細に研究し、有機コバルト(II)錯塩の場合との関連性を検討した。

1.2 各種有機化合物 — コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

(1) 実験方法

A) 20 ml. の滴下ロートならびに500 ml. の一酸化炭素ガスピュレットを附した3口の200 ml. のエルレンマイヤーフラスコに、水酸化カリウム4.0 g ならびに各種有機化合物を所定量加えた後、容器内の空気を一酸化炭素で置換する。次にフラスコを氷冷しながら塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.0 g を水10 ml. に溶解して加え、一酸化炭素常圧下、室温でフ

ラスコを所定時間強く振とうした。ガスビュレットの読みの変化から一酸化炭素吸収量を測定した。

B) 反応後、フラスコを500mℓ.の窒素ガスビュレットにつなぎ替えて、フラスコ内の一酸化炭素を窒素により置換する。フラスコを氷冷しながら、10N塩酸を約10mℓ.加えて反応液を酸性にし、次にヨウ素溶液(ヨウ素25g, ヨウ化カリウム150g, 水500mℓ.の割合のものを調整した。)を過剰に加え、ガスの発生が停止するまでフラスコを振とうした。この際発生するガス量を測定し、さらにこの中に含まれる炭酸ガスならびに一酸化炭素の量を吸収法により定量した。

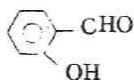
C) A)において反応後、反応系にトルエン50mℓ.を加え、フラスコを氷冷しながら10N塩酸10mℓ.を徐々に加えて反応液を酸性にする。ガスの発生が停止するまでフラスコを振とうして、ガス発生量を測定し、次にその中に含まれる炭酸ガスの量を吸収法によって定量した。フラスコ内のトルエン層の所定量を注射器にとり、滴下ロートならびに100mℓ.の分析用ガスビュレットを付した100mℓ.の3口フラスコに移す。次に、このフラスコにニッケル・オルソフェナンスロリン溶液(1/5N)を加えて、黄色の沈澱ができるかどうかを調べた後、ヨウ素水溶液を過剰に加えた。ガスの発生がなくなるまでフラスコを強く振とうし、発生するガス量を測定し、さらにこの中に含まれる一酸化炭素の量を吸収法によって定量した。

(2) 各種有機化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

有機コバルト錯塩と一酸化炭素の反応によるコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩の合成法としては、L-シスチンの場合¹⁾が知られているに過ぎない。本節においては、この合成法の一般性を明らかにする目的で、各種有機化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応を検討した。なお、反応は強アルカリ性水溶液中、一酸化炭素常圧下、室温で行なった。実験結果を表1-1に示した。

表の結果から、DL-α-アラニン、1,2-ジアミノプロパン、1-アミノイソプロピルアルコール、尿素ならびにサリチルアルデヒドなどとコバルト(II)塩の系に一酸化炭素を作用させても、反応が起らないことがわかる。これらの系の溶液は紫紅色あるいは黄褐色を呈し、水酸化コバルト(II)の赤桃色とは異なっていることから、上記の場合にも有機コバルト錯塩が生成されていると思われる。一方、L-シスチンの場合には反応液は黒緑色を呈し、ガスの吸収が認められた。これらの事実はアミノ基、カルボキシル基、水酸基ならびにアルデヒド基などの窒素あるいは酸素結合によって生ずる有機コバルト錯塩は一酸化炭素とは反応しないこと、また、L-シスチン
$$\begin{array}{c} \text{SH} \quad \text{NH}_2 \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$$
の場合に反応に有効なのはチオール基であることを示している。さ

表 1-1 各種有機化合物存在下におけるコバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

| Exp No | 添 加 物 | | | 反応液 の 色 | 反応 時間 (hr.) | CO吸 収量 mol/g.atm. Co |
|-----------|------------------|--|-------------------------|------------|-------------------|-------------------------------|
| | 名 称 | 構 造 式 | 量 (mol./ g.atm Ω) | | | |
| 1 | L-システイン | $\begin{array}{c} \text{SH} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ | 2.0 | 黒緑 | 15 | 2.3 4 |
| 2 | DL-α-アラニン | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ | 2.0 | 紫紅 | 5 | 0 |
| 3 | 1,2-ジアミノプロパン | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ | 2.0 | 紫紅 | 5 | 0 |
| 4 | 1-アミノイソプロピルアルコール | $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ | 2.0 | 紫紅 | 5 | 0 |
| 5 | シアニヒドリン | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{CN} \end{array}$ | 2.0 | 紅 | 5 | 0 |
| 6 | ジエチレントリアミン | $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \diagdown \quad / \quad \\ \text{C} - \text{C} \quad \quad \quad \text{C} - \text{C} \end{array}$ | 2.0 | 紫紅 | 5 | 0 |
| 7 | 尿 素 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$ | 2.0 | 紅 | 5 | 0 |
| 8 | サリチルアルデヒド |  | 2.0 | 黄褐 | 5 | 0 |

1) Co(II) 塩アルカリ水溶液は赤桃色を呈す。

添加物を加えた時の反応液の色を示した。

らに、DL- α -アラニン ($\text{C}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$) と L-システインの場合に反応液の色が明らかに異なることから、L-システインのチオアルコール基はコバルト錯塩の生成に直接関与していると推定される。

(3) 各種有機イオウ化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

前項においては L-システインのチオアルコール基が反応に必要なことを推論した。本項においては、この推論に関連して、各種有機イオウ化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応を検討した。実験結果を表 1-2 に示した。

表 1-2 各種有機イオウ化合物存在下におけるコバルト(II)塩と一酸化炭素の反応

| Exp No | 有機イオウ化合物 | | | 反応 液の 色 ^{*1} | 反応 時間 ^{*2} (hr) | CO吸 収量 ^{*2} (mol/gAtm Co) | 分 析 ^{*3} | |
|-----------|--------------|---|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|---------------------|----------------------------------|
| | 名 称 | 構 造 式 | 量 (mol/gAtm Co) | | | | CO (mol/gAtm Co) | CO ₂ (mol/gAtm Co) |
| 9 | 硫化フエニル | | 4.0 | 紅褐 | 5 | 0 | — | — |
| 10 | メチオニン | $\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOH}$ | 2.0 | 紫紅 | 5 | 0 | — | — |
| 11 | L-シスチン | $(-\text{S}-\text{C}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOH})_2$ | 1.0 | 暗緑 | 5 | 0 | — | — |
| 12 | n-ブチルメルカプタン | $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SH}$ | 2.5 | 黒褐 | 5 | 0.8 | 0.55 | 0.25 |
| 13 | ベンジルメルカプタン | | 4.0 | 茶褐 | 8 | 0.96 | ~0.65 | 0.3 |
| 14 | チオグリコール酸 | SH $ $ $\text{C}-\text{COOH}$ | 3.0 | 青 | 13 | 0.7 | ~0.5 | 0.2 |
| 15 | チオグリコール | SH $ $ $\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ | 2.1 | 青 | 13 | 0.25 | 0.25 | — |
| 16 | チオサリチル酸 | | 2.5 | 白紅 | 5 | 0 | — | — |
| 17 | o-アミノチオフェノール | | 2.5 | 黒灰 黒い 沈殿 生ず | 13 | 1.6 | 1.3 | 0.3 |
| 18 | チオ尿素 | $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}_2$ | 2.0 | 黒青 | 8 | 2.4 | 1.8 | 0.5 |
| 19 | チオセミカルバミド | $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}-\text{NH}_2$ | 2.0 | 紫 | 11 | 4.7 | 3.2 | 1.4 |

* 1 C α (II) 塩—アルカリ水溶液に有機イオウ化合物を加えた時の色を示した。

* 2 常温

* 3 所定時間の反応後、氷冷しながら反応液を塩酸酸性にし、次にヨウ素水溶液を過剰に加えて、発生するガスを吸収法によって分析した。

表の結果からわかるように、硫化フェニル、メチオニンならびにL-シスチンなどとコバルト(II)塩の系に一酸化炭素を作用させてもガスの吸収は起らない。これらの場合には反応液は紅褐色あるいは暗緑色を呈し、コバルト(II)錯塩を生成していると考えられ、硫化フェニルの場合には、チオエーテル結合のイオウ原子が錯塩生成に関与していると思われる。これらの事実からチオエーテル基や-S-S-基は一酸化炭素との反応において有効な作用を持たないものと推定される。

実験12-17ならびに実験18, 19に明らかなように、チオアルコール基ならびにチオケトン基を有する有機イオウ化合物(チオサリチル酸を除く)とコバルト(II)塩の系ではいずれも一酸化炭素の吸収が認められた。

n-ブチルメルカプタンならびにベンジルメルカプタンの場合にも、その溶液は黒褐色あるいは茶褐色を呈し、有機コバルト錯塩の生成することを示している。このような事実はコバルト(II)塩は有機イオウ化合物と錯塩を形成することによって、一酸化炭素との反応が可能になることを示すものと考えられる。表に示したチオアルコール類の場合、一酸化炭素吸収量ならびに吸収の速さは次の順序に減少した。

L-シスチン>o-アミノチオフエノール>ベンジルメルカプタン>n-ブチルメルカプタン>チオブチリコール酸>チオグリコール>>チオサリチル酸

すなわち、このような事実はチオアルコール基に隣接してアミノ基が存在する場合には、その有機コバルト(II)錯塩の反応性が増大するのに対して、チオアルコール基に隣接して水酸基あるいはカルボキシ基が存在すると逆に反応性が減少することを示すものと考えられる。したがって、L-シスチン・コバルト(II)錯塩が一酸化炭素と比較的に容易に反応するのは、L-シスチンのチオアルコール基とアミノ基に起因していると推定される。しかし、このようなアミノ基の作用の原因は明らかではない。

チオ尿素ならびにチオセミカルバジドの場合には、L-シスチンの場合よりも容易に一酸化炭素との反応が生じた。また、この両者の間では、チオセミカルバジドの場合の方がチオ尿素の場合よりも容易に反応が進行した。これらの場合にも溶液は黒青色あるいは紫色を呈し、有機コバルト錯塩を生成していると考えられる。

なお、表に明らかなように、反応後に反応系を酸性にしヨウ素溶液を過剰に加えた際に発生する炭酸ガスと一酸化炭素の量の和は吸収された一酸化炭素の量とほぼ等しい。

(4) L-シスチン-コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

前項においてはL-シスチン、チオ尿素ならびにチオセミカルバジドとコバルト(II)塩の系は一酸化炭素と比較的に容易に反応することを明らかにした。本項においてはL-シスチンの場合

について、その添加量を1~6 mol./g.atm.Co*と変えて、反応に対する影響を検討した。実験結果を表1-3、図1-1、に示した。

表1-3 L-シスチン存在下におけるコバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

| 実験番号 | L-シスチン添加量 mol./g atm.Co | 反応時間 hr. | 一酸化炭素吸収量 mol./g atm.Co | 生成物分析 | | |
|------------------|-------------------------|----------|------------------------|---|-----------------------------------|---|
| | | | | CO ₂ * ¹ mol./g atm.Co | CO* ² mol./g atm.Co | トルエン可溶 コバルトカルボ ニル* ³ CO mol./g atm. Co |
| 20 | 1.0 | 23 | 2.1 | 0.6 | 1.5 | — |
| 21 | 2.0 | 22 | 2.2 | 0.65 | 1.5 | — |
| 22 | 2.0 | 16 | 1.5 | 0.35 | — | 0.9 |
| 23 | 2.0 | 22 | 2.1 | 0.6 | — | 1.4 |
| 24 | 3.0 | 20 | 1.7 | 0.6 | 1.1 | — |
| 25 | 4.0 | 3 | 0.85 | 0.1 | 0.7 | — |
| 26 | 4.0 | 10 | 0.85 | 0.1 | 0.7 | — |
| 27 | 4.0 | 3 | 0.80 | ~0.1 | — | 0.6 |
| 28 | 4.0 | 6 | 0.80 | ~0.1 | — | 0.6 |
| 29 | 6.0 | 3 | 0.85 | ~0.1 | 0.7 | — |
| 30 ^{*4} | 4.0 | 3 | 0 | — | — | — |

* 1 反応後、反応液を塩酸酸性にすると発生した。

* 2 反応液を酸性にした後、ヨウ素溶液を加えると発生した。

* 3 反応液を酸性にした後、トルエンを加えて抽出した。

このトルエン溶液にNi-o-フェナンスロリン溶液を加えると黄色の沈澱が生じ、ヨウ素溶液を加えると一酸化炭素ガスを発生した。

* 4 反応系をあらかじめ空気酸化した。

* 以下、単にmol.と記したものはg.atm.Co当りの値である。

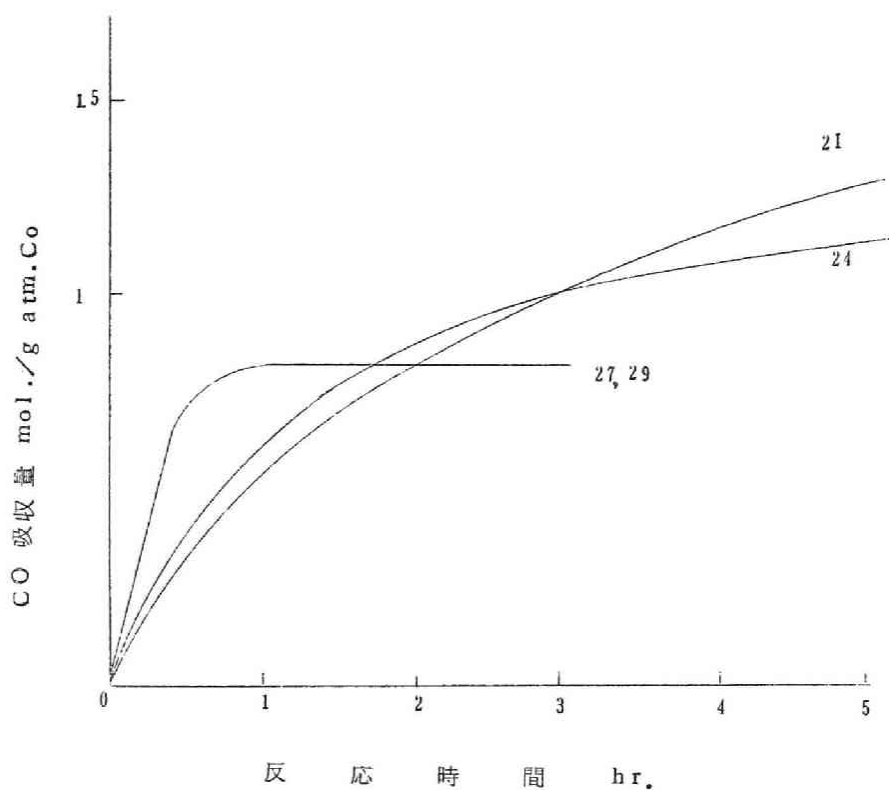


図 1-1 一酸化炭素吸収曲線 —————
 L-シスチン存在下におけるコバルト(II)とCO
 との反応
 数字：実験番号 (表 I-3 と共通)

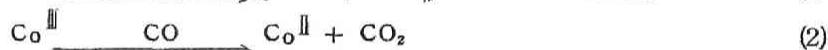
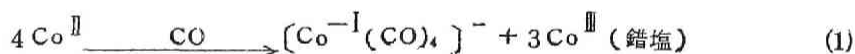
図 1-1 には一酸化炭素吸収量と反応時間の関係を示した。図の結果から L-シスチンの量は反応に著しい影響を与えることがわかる。

L-シスチンの量を 2 mol. から 3、4 mol. に増加すると、吸収速度は増大するが、吸収量は減少した。しかし、L-シスチンの量が 6 mol. に増加しても、ガス吸収の状況は 4 mol. の場合と変わらない。

表に示したように、上記のいずれの場合にもコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩^{*}が一酸化炭素吸収量に対して良い収率で得られた。この他に、炭酸ガスが生成されるが、その生成量はL-シスチンの量によって異なっている。L-シスチンの量が4, 6 mol. の場合には、炭酸ガスの生成量は比較的少ない。

本反応においてコバルト(II)がすべてコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩に変換されるとすると、その時の一酸化炭素吸収量は、5.5 mol./g. atm. Co^{**}である。この値と上記反応における吸収量を比較すると、L-シスチン2 mol. の場合ですら僅か40%に達するに過ぎない。この事実は、本実験条件下では、コバルト(II)の一部がコバルト(I)ヒドロカルボニルのアルカリ塩に変換されて、そこで反応が停止したことを示している。

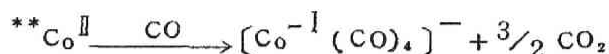
Schubert¹⁾はこの反応においてコバルト(III)錯塩が生成することを認め、それを基に反応機構として“Redox Disproportionation”機構を提案した。



上記の事実はこの反応機構に基づくと次のように説明される。

L-シスチンが4および6 mol. の場合に、一酸化炭素吸収量がほぼ1 mol. であることと、その際炭酸ガスをほとんど生成せずにコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が生成していることから、この場合には(1)式のような反応が生じたと解される。この際に生ずるコバルト(III)錯塩は(2)式の一酸化炭素による還元で安定であるために、以後の反応が進行しないと考えられる。こ

⁵⁾ 分析は次のように行なった。コバルトヒドロカルボニルが水に難溶、有機溶媒に可溶であること⁶⁾に注目し、反応後に反応液を酸性にし、トルエンを加えて、トルエン抽出を行なった。トルエン溶液は黄色を呈し、ニッケル-0-フェナンスロリン溶液を加えると黄色の沈澱を生じ、この沈澱にヨウ素溶液を加えると一酸化炭素ガスを発生した。これらの結果からコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が生成していると結論される。



以下、単にmol. と記す。

のようにコバルト(Ⅲ)錯塩が還元に対して安定であることは、この場合に反応系をあらかじめ空気酸化すると(実験30)、一酸化炭素と反応しないということからも支持される。しかし、安定なコバルト(Ⅳ)錯塩が生成するためには、L-シスチンが約4 mol. 必要であると思われる。L-シスチンが2ならびに3 mol. の場合には、コバルト(Ⅳ)錯塩は不安定であり、還元されてコバルト(Ⅲ)錯塩にもどり、再び(1)式の反応がくり返されているためにガス吸収量、炭酸ガスならびにコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩の生成量が増大すると解される。

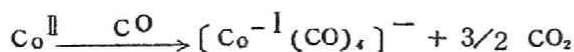
図1-1から明らかなように、L-シスチンが4, 6 mol./g. atm. Co の場合には、一酸化炭素の吸収は1, 2, ならびに3 mol. の場合よりもすみやかに進行した。この事実は(1)式の Redox Disproportionation 反応が(2)式の還元反応に比べて、比較的容易に生起することを示すものと考えられる。

(5) チオセミカルバジドあるいはチオ尿素—コバルト(Ⅲ)塩と一酸化炭素との反応

前項に関連して、本項においてはチオセミカルバジドおよびチオ尿素の反応の場合について、その添加量の影響を検討した。実験結果を表1-4、図1-2に示した。

図1-2の結果から、チオセミカルバジドならびにチオ尿素の場合には、その添加量1~6 mol. の範囲にかえても反応には大きな変化が認められない。すなわち、この場合には反応初期に比較的小さい反応がみられるが、一酸化炭素吸収量は反応時間とともに増大し、5 mol. 以上に達した。

表に示したように、この反応によって反応生成物としてコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が好収率で得られた。なお、炭酸ガスは一酸化炭素吸収量に対して約27%の割合で得られた。これらの事実は次の反応が生起したことを示している。



一酸化炭素は還元剤としても作用していることがわかる。チオセミカルバジド(ならびにチオ尿素)は本反応においてコバルト(Ⅱ, Ⅲ)錯塩の生成にのみ関与しているものと考えられ、反応初期に吸収がおそいのは反応に与かる錯塩生成にある時間を要するためであると推定される。

チオセミカルバジドとL-シスチンの場合を比較すると、次の共通点が認められる。(イ)有機アミノイオウ化合物であり、コバルト錯塩を生成する。(ロ)一酸化炭素が還元剤として作用する。このような点から、チオセミカルバジドの場合にも、反応は“Redox Disproportionation 機構”に従うものと推定される。チオセミカルバジド4 mol./g. atm. Co の場合に、あらかじめ反応系を酸化しても(実験43)反応は容易に起った。したがって、この場合にはコ

表1-4 チオセミカルバジドならびにチオ尿素存在下におけるコバルト(II)

塩と一酸化炭素との反応，室温

| 実験番号 | 添加物 | | 反応時間 hr. | 一酸化炭素 吸 収 量 mol./g atm.Co | 生 成 物 分 析 | | |
|------------------|-----------|-----------------------|-------------|------------------------------------|---|-----------------------------------|--|
| | 名 称 | 量 mol./g atm.Co | | | CO ₂ * ¹ mol./g atm.Co | CO* ² mol./g atm.Co | トルエン可溶コバルトカルボニル* ³ COmol./g atm.Co |
| 31 | チオセミカルバジド | 1.0 | 20 | 5.2 | 1.4 | 3.8 | — |
| 32 | 〃 | 2.0 | 16 | 4.5 | 1.3 | 3.2 | — |
| 33 | 〃 | 2.0 | 5 | 1.8 | 0.45 | — | 1.3 |
| 34 | 〃 | 2.0 | 10 | 3.4 | 0.8 | — | 2.3 |
| 35 | 〃 | 4.0 | 10 | 3.5 | 1.0 | 2.5 | — |
| 36 | 〃 | 4.0 | 23 | 5.5 | 1.5 | 4.0 | — |
| 37 | 〃 | 6.0 | 15 | 4.0 | 1.2 | 2.8 | — |
| 38 | 〃 | 6.0 | 6 | 1.5 | — | — | 0.7 |
| 39 | 〃 | 6.0 | 11 | 3.0 | 0.8 | — | 1.9 |
| 40 | チオ尿素 | 1.0 | 13 | 1.0 | — | — | — |
| 41 | 〃 | 2.0 | 10 | 2.2 | 0.6 | 1.6 | — |
| 42 | 〃 | 6.0 | 16 | 1.9 | 0.5 | 1.4 | — |
| 43* ⁴ | チオセミカルバジド | 4.0 | 16 | 5.2 | 1.6 | 3.6 | — |

* 1 反応後，反応液を塩酸性にすると発生した。

* 2 反応液を酸性にした後，ヨウ素溶液を加えると発生した。

* 3 反応液を酸性にした後，トルエンを加えて抽出した。

このトルエン溶液にヨウ素溶液を加えると一酸化炭素ガスを発生した。

* 4 反応系を，あらかじめ空気酸化した。

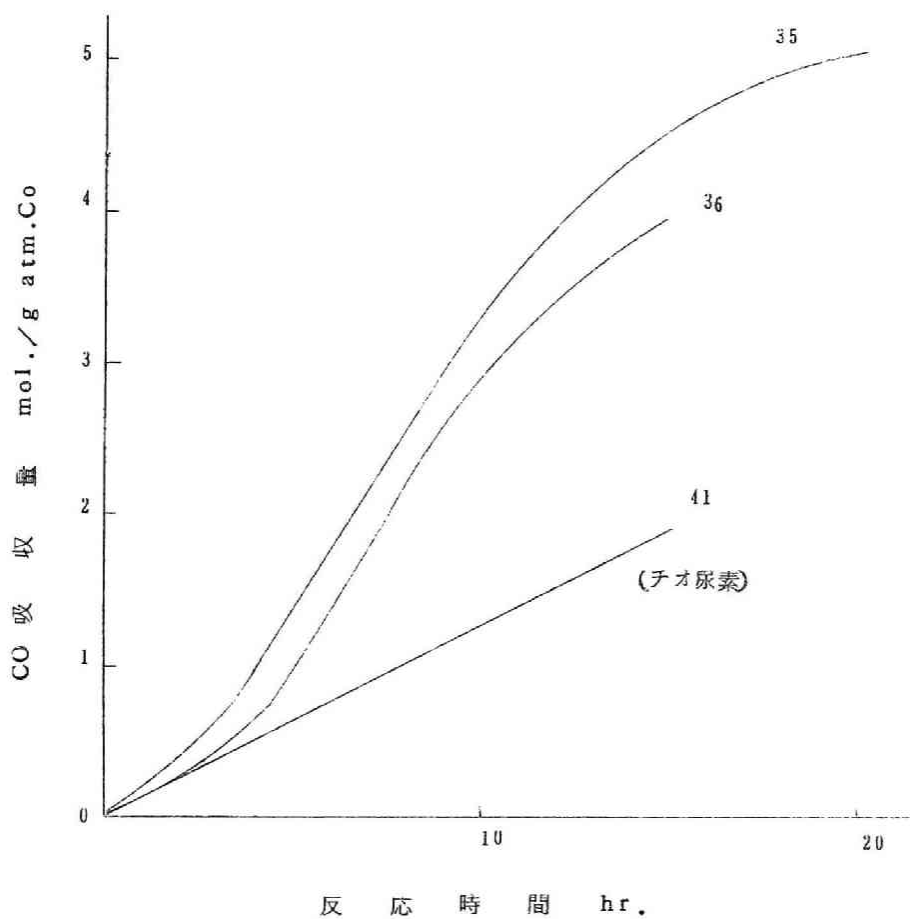


図1-2 — 酸化炭素吸収曲線—

チオセミカルバジド（またはチオ尿素）存在下における
コバルト(Ⅱ)とCOとの反応

数字：実験番号（表1-4）

バルト(II)錯塩は一酸化炭素により容易に還元されている。

チオ尿素の場合にもチオセミカルバジドの場合と同様に反応が進行していると思われるが、一酸化炭素吸収速度が小さい。この理由としては、コバルト錯塩生成能と関連させて、次のことが指摘される。この両者ともにイオウ、窒素配位キレートコバルト錯塩を生成する場合、チオ尿素が4員環構造しかとり得ないのに対して、チオセミカルバジドは4ならびに5員環構造をとり得る。一般にキレート構造は5員環の方が4員環よりも安定であるから、⁷⁾チオセミカルバジドの場合の方が錯塩は生成し易いと考えられ、このために、チオセミカルバジドの場合の方が反応が容易となると推察される。

1.3 シアン化カリウム—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

前節においてはチオアルコールならびにチオケトン型の有機イオウ化合物のコバルト(II)錯塩は一酸化炭素と反応して、コバルトヒドロカルボニルの塩を生成することを明らかにした。これに関連して、本節においてはシアン化カリウム—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応におけるシアノコバルト(II)錯塩の挙動について検討した。実験結果を表1—5、図1—3ならびに1—4に示した。なお、反応は前節の場合と同様に行なった。

図1—3には、一酸化炭素吸収量と反応時間の関係を示した。図の結果からわかるように、シアン化カリウムの量は、一酸化炭素の吸収速度、吸収量に著しい影響を与える。シアン化カリウム量が5ならびに6 mol. の場合、一酸化炭素の吸収は速やかに起こるが、それぞれ僅か0.6, 0.4 mol. のガスが吸収されて、そこで吸収は停止した。シアン化カリウム量が減少するにつれて、ガス吸収量は増大し、シアン化カリウム量と吸収量の関係は図1—4のようになり、両者の間には直線関係が成立した。これらの各吸収量を理論吸収量* (5.5 mol.) と比較すると、シアン化カリウム量が1 mol. の場合には85%であるが、2, 3, 4 mol. の各場合には、それぞれ65, 42, 27%と急減している。この理由は、シアン化カリウム量が多いと、安定なコバルトシアノ錯塩 ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$) が多く生成するためと考えられる。⁴⁾Hieberらはシアン化カリウム量が5 mol. の場合には安定なコバルト(I)トリシアノカルボニル ($[\text{Co}^{\text{I}}$

* コバルト(II)がすべて、コバルト(—I)ヒドロカルボニルの塩となると考えた場合のCO吸収量。

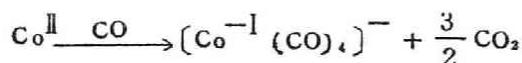


表 1-5 シアン化カリウム存在下におけるコバルト(II)塩と一酸化炭素との反応

| 実験番号 | KCN 添加量 mol./ g atm. Co | 反応時間 hr. | 一酸化 炭素 吸収量 mol./ g atm. Co | 生成物分析 | | | 一酸化炭素 吸収量 計算値 * 4 mol./g atm. Co |
|--------|-------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|---|--|
| | | | | CO ₂ * 1 mol./g atm Co | CO * 2 mol./g atm Co | トルエン可溶 コンシトカル ボニル * 3 CO mol./ g atm Co | |
| 44 | 1.0 | 15 | 4.7 | 1.3 | 3.4 | — | 4.6 |
| 45 | 2.0 | 10 | 3.6 | 1.0 | 2.6 | — | 3.6 |
| 46 | 2.0 | 5 | 2.9 | 0.7 | — | 1.5 | — |
| 47 | 2.0 | 7 | 3.3 | 0.8 | — | 1.7 | — |
| 48 | 3.0 | 15 | 2.3 | 0.7 | 1.6 | — | 2.6 |
| 49 | 4.0 | 6 | 1.5 | 0.4 | 1.1 | — | 1.6 |
| 50 | 5.0 | 4 | 0.6 | ~0.2 | 0.4 | — | 0.6 |
| 51 | 5.0 | 5 | 0.6 | ~0.2 | — | 0 | — |
| 52 | 6.0 | 3 | 0.4 | — | — | — | — |
| 53 * 5 | 2.0 | 7 | 3.4 | — | — | — | — |

* 1 反応後、反応液を塩酸酸性にすると発生した。

* 2 反応液を酸性にした後、ヨウ素溶液を加えると発生した。

* 3 反応液を酸性にした後、トルエンを加えて抽出した。

* 4 $\text{CN}^-/\text{g. atm. Co}^{\text{II}}$ (未反応) の値が 6.0 になるまで $\text{Co}^{\text{II}} \xrightarrow{\text{CO}} [\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]^-$
 $+ 3/2 \text{ CO}_2$ の反応が生起するとしたときの一酸化炭素吸収量

* 5 反応系をあらかじめ空気酸化した。

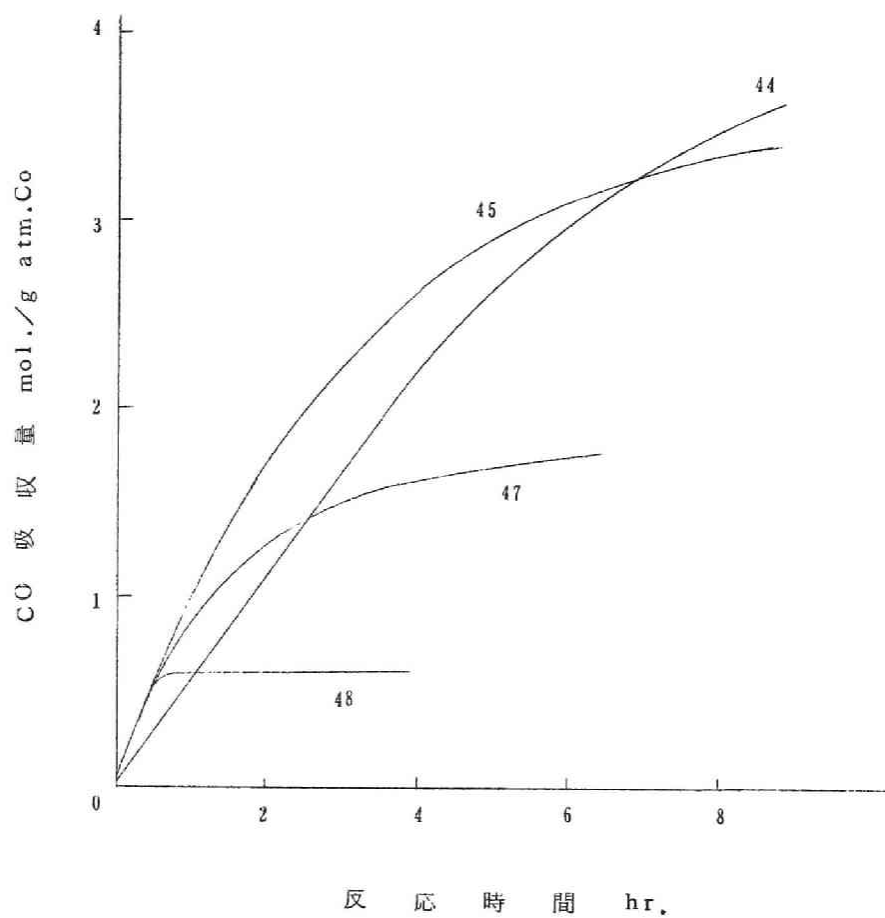


図1-3 酸化炭素吸収曲線

シアン化カリウム、存在下におけるコバルト(II)と
COとの反応

数字：実験番号(表1-5)

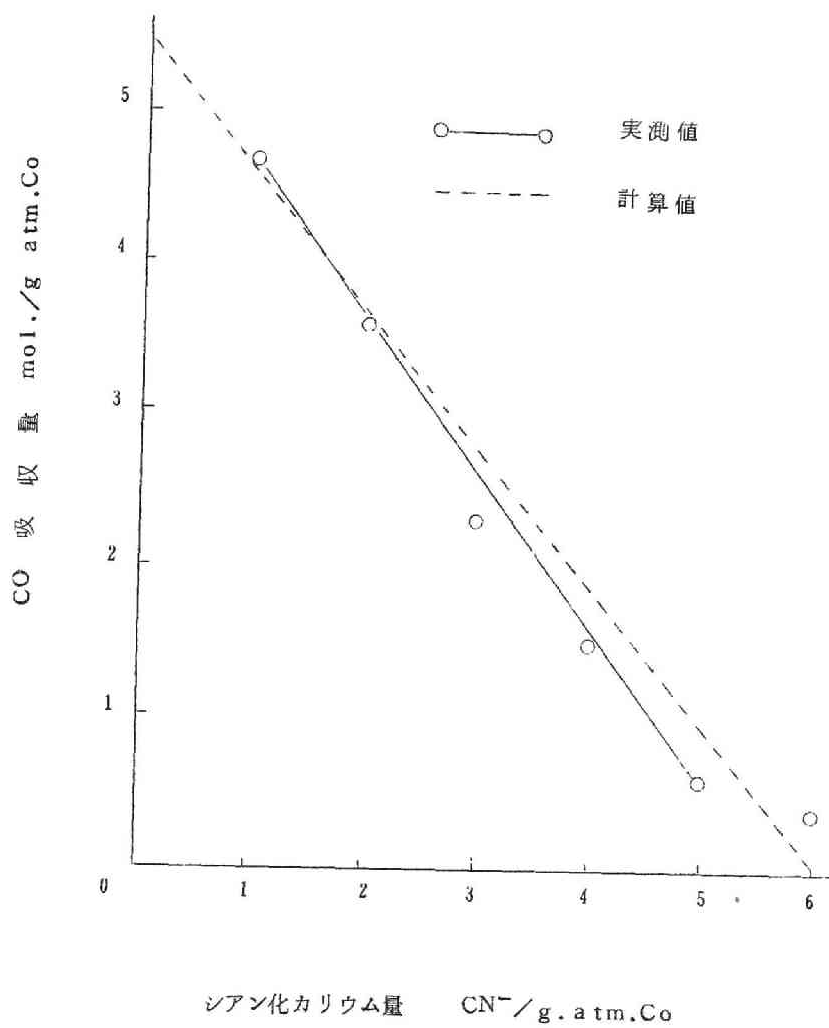


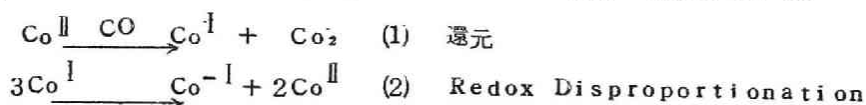
図1-4 シアン化カリウム添加量とCO吸収量との関係

(CN)₅CO]²⁻ が生成すると報告している。一方、一酸化炭素の吸収の速さはシアン化カリウム量が2～6 mol. の場合にはほとんど変わらないが、1 mol. の場合には小さくなる。シアン化カリウム量が2 mol. 以上の場合には、反応液ははじめ褐色を呈し、シアノコバルト錯塩の生成を示し、一方、シアン化カリウム量が1 mol. の場合には、赤桃色の水酸化コバルトの存在するのが認められた。したがって、シアン化カリウム量1 mol. の場合に一酸化炭素の吸収が遅いのは、シアノ錯塩の濃度が小さいためであると思われる。これらの事実から、シアノ錯塩が生成し、これと一酸化炭素との反応が生起していると思われる。

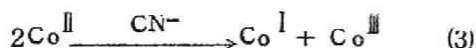
表1-5の結果からわかるように、この反応の主生成物は、シアン化カリウム量が1～4 mol. の場合には、コバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩ならびに炭酸ガスであるが、シアン化カリウム量が5、6 mol. の場合にはトルエンに不溶なコバルトカルボニル化合物が得られた。Hieber⁴⁾の結果にしたがうと、このものはコバルト(Ⅰ)トリシアノカルボニルであると推定される。

上記の反応において、コバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が生成され、シアンイオンと未反応のコバルト(Ⅱ)の割合が6 CN⁻/g. atm. Co^Ⅱ になるまで反応が進行するとして、各場合の一酸化炭素吸収量を算出し、シアン化カリウム量に対してプロットすると両者の間には図1-4のような直線(破線)関係が成立し、実験値とほぼ一致した。この事実は、はじめにシアン化カリウム量を少なくしても、反応の進行とともに、シアンイオンの相対濃度が大きくなり、反応終点附近においてはシアン化カリウム量が5、6 mol. の場合に相当する反応が生起することを示している。この点に関するHieber⁴⁾の結果、すなわちシアン化カリウム量が1、ならびに2 mol. の場合、一酸化炭素吸収量は5.2 mol. に達し、コバルト(Ⅱ)塩はほとんどコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩に変換されるという実験事実は誤っている。

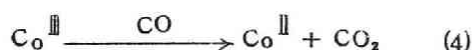
以上の結果から、シアン化カリウムの場合にも(イ)シアン化カリウムはコバルト(Ⅱ)錯塩の生成にのみ関与している。(ロ)一酸化炭素は還元剤として作用する。という二点が成立しており、前節に述べた有機イオウ化合物の場合と基本的な反応の形が類似していることがわかる。したがって、これらの場合の反応機構、すなわちコバルトヒドロカルボニルの生成機構は同一と考えるのが妥当であると思われ、シアン化カリウムの場合にも“Redox Disproportionation 機構”によって反応が進行していると推察される。しかし、Hieber⁴⁾はこの場合、反応機構として、“還元 — Redox Disproportionation 機構”を提案している。



その根拠としてはコバルト(I)錯塩の生成することをあげている。しかし、コバルト(I)錯塩の生成することは次のようにRedox Disproportionation 機構によっても説明できる。



シアン化カリウムの場合、実験53のように、反応系をあらかじめ空気酸化しても一酸化炭素との反応が生じたが、この事実はコバルト(III)錯塩は容易に還元されることを示すものと考えられ、(3)式によって生じる三価コバルトは一酸化炭素によって二価コバルトに還元されるとすると、すなわち、



(3)式ならび(4)式の反応が逐次生起するとして、(1)式の反応が説明される。

以上の推論からわかるように、L-シスチン、チオセミカルバジドならびにシアン化カリウムの各場合を通じて、反応はRedox Disproportionation 機構に従って進行すると考えるのが妥当である。これらいずれの場合にもコバルト(II)錯塩が生成することが一酸化炭素との反応が起るために必要であったが、その反応機構もコバルト錯塩の構造に関連させて導かれることが望まれる。この点に関しては今後の研究が必要である。

1.4 まとめ

各種有機化合物ならびにシアン化カリウム—コバルト(II) 塩と一酸化炭素との強アルカリ水溶液中の反応における錯塩生成能と反応性の関係を検討した。実験結果を総括すれば次のようになる。

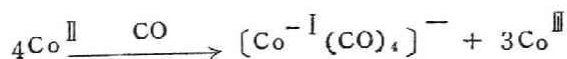
1) $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ ならびに $-\text{CHO}$ などの官能基を有する有機化合物—コバルト(II)塩と一酸化炭素とは反応しない。すなわち、NまたはO配位のコバルト錯塩は一酸化炭素と反応しないと推定された。

2) $-\text{SH}$ または $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \parallel \end{smallmatrix}$ などの官能基を有する有機化合物—コバルト(II) 塩は一酸化炭素と反応し、ガスの吸収が認められた。S配位のコバルト錯塩の生成することが反応が起るために必要であると考えられる。

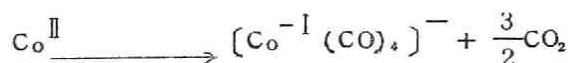
L-シスチンの場合に容易に反応が生じたのは $-\text{SH}$ の他に $-\text{NH}_2$ が作用するためであると推定された。チオセミカルバジドの場合にも反応は容易に進行した。

3) L-シスチンならびにチオセミカルバジドの場合についてその添加量 (1~6 mol/g atm. Co) * の反応におよぼす影響を検討した。

いずれの場合にもコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が主に得られた。L-シスチンの場合には、その量が多くなると、一酸化炭素吸収量は減少し、4ならびに6 mol. の場合には、約1 mol. のガスが吸収されたに過ぎず、この際炭酸ガスの生成量も少なく、次の反応が起ったと推定された。



すなわち、反応はRedox Disproportionation 機構¹⁾に従っていると考えられる。チオセミカルバジドの場合にはその添加量の影響は認められず、ガス吸収量は5 mol. 以上に達し、次の反応が生じたと考えられる。



L-シスチンならびにチオセミカルバジドの場合、次の共通点が認められた。(イ)コバルト(II)錯塩を生成する。(ロ)一酸化炭素が還元剤として作用する。

4) シアン化カリウム-コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応についてもシアン化カリの量の影響を同様に検討した。

シアン化カリウムの量が1~6 mol. と増加するにつれて、ガス吸収量は減少した。シアン化カリウム5ならびに6 mol. の場合にはそれぞれ僅か0.6、0.5 mol. のガスが吸収されたに過ぎず、コバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩の生成も認められなかった。シアン化カリウム量が1、2、3、4 mol. の各場合にはコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩が主に生成された。

この場合にも、イ)ならびにロ)の二点が成立している。

5) L-シスチン、チオセミカルバジドならびにシアン化カリウムの各場合とも、反応はRedox Disproportionation 機構によって進行すると考えられる。

* 以下、mol. と記す。

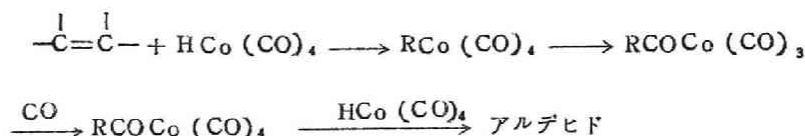
文 献

- 1) M.P.Schubert, J.Am.Chem.Soc., 55, 4563 (1933) : *ibid.*, 55, 3336 (1933) .
- 2) R.G.Neville & G.Gorin, *ibid.*, 78, 4891, 4893 (1956) :
G.Gorin, J.E.Spessard, G.A.Wessler & J.H.Oliver, *ibid.*,
81, 3193 (1959) .
- 3) A.A.Blanchard & P.Gilmont, *ibid.*, 62, 1192 (1940) .
- 4) W.Hieber & Chr Bartenstein, Z.anorg.u.allg.Chem., 276,
1 (1954) .
- 5) I.Wender, H.W.Sternberg. & M.Orchin, J.Am.Chem.Soc., 74,
1216 (1952) .
- 6) H.W.Sternberg, I.Wender, R.A.Friedel & M.Orchin, *ibid.*,
75, 2717 (1953) .
- 7) Martell & Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate
Compounds" Prentice—Hall, New York (1952), P.134.

第2章 有機ハロゲン化合物とカリウムコバルト カルボニルとの反応 — アシル ならび にアルキルコバルトカルボニル の異性化 反応

2.1 まえがき

Kirch と Orchin¹⁾ はヘキセンとコバルトヒドロカルボニルの反応を初めて検討し、C₇アルデヒドが生ずることをそのヒドラゾン単離することによって確認した。KarapinkaとOrchin²⁾ はさらに1-ペンテンの場合について検討し、C₆の第一級ならびに第二級アルデヒドを得ている。一方、Heck と Breslow³⁾ はアクリル酸メチルあるいは1-ペンテンなどとコバルトヒドロカルボニルとの反応を検討し、いずれについても2種のアシルコバルトカルボニルの異性体が生ずることを明らかにし、オレフィンとコバルトヒドロカルボニルの反応は次のように進行するという反応機構を提案している。



すなわち、まずコバルトヒドロカルボニルが二重結合に付加しアルキルコバルトカルボニルが生じ、ついでアシルコバルトカルボニル、アルデヒドが生成する。上記の結果はオレフィンへのコバルトヒドロカルボニルによる一酸化炭素の導入はC=C結合のいずれの側の炭素にも起こることを示している。このような事実はCo(CO)₄基の攻撃がC=C結合のいずれの炭素原子においても起こりうることを示すものであるが、一方、反応中にアルキルまたはアシルコバルトカルボニルが異性化する可能性もあると考えられる。有機コバルトカルボニルの合成に関する研究は比較的多く報告されているが、上記の異性化反応に関する研究は著者の報告後に、一二の研究が行なわれているに過ぎない。⁴⁻¹⁰⁾

本章においてはアルキルまたはアシルコバルトカルボニルの異性化する可能性を系統的に検討した。まず、異性化を検討する上でもっとも簡単であると考えられる有機ハロゲン化合物として、ヨウ化プロピル、α-ブロムプロピオン酸エチル、ハロゲン化ノルマルならびにイソブチルを

とりあげ、これらのものとアルカリコバルトカルボニルとの反応における生成物について研究し、さらに塩化2-エチルブチリルならびに塩化カプロイルとカリウムコバルトカルボニルの反応についても検討した。

2.2 ハロゲン化アルキルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

(1) 実験方法

(A) コバルトヒドロカルボニルの合成

Blanchard¹³⁾の方法によってカリウムコバルトカルボニル ($\text{KCo}(\text{CO})_4$) を合成し、ついでこれを塩酸で分解してコバルトヒドロカルボニル ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) を得た。すなわち内容2 l の試薬ビンに水酸化カリウム160 g およびシアン化カリウム20 g を含む水溶液250 ml. を入れ、容器内を一酸化炭素で置換し、さらに塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 50 g および水250 ml. を加え、この容器を一酸化炭素ホルダーに連結し、常温常圧下で、10～20時間振とうする。この間に約20 l の一酸化炭素が吸収されて、内容物はカリウムコバルトカルボニルを含む透明な黄色溶液となる。この溶液を一酸化炭素雰囲気下で冷暗所に貯えた。

上記のカリウムコバルトカルボニルの水溶液250 ml. を滴下ロート、かきまぜ機およびゴム栓を付し、かつあらかじめ一酸化炭素で内部の空気を置換した1 l 4ツ口フラスコに入れ、これにトルエンあるいはn-ヘキサンなどの有機溶媒約400 ml. を加え、つぎに0℃において70～80 ml. の12 N塩酸を滴下する。ここに生じたコバルトヒドロカルボニルのトルエン溶液をゴム栓のところから注射器にとり、これを一酸化炭素で置換された容器に移し、ドライアイス-アセトン系で約-70℃に冷却して保存した。使用に当ってはこのものの20 ml. をとって、Sternberg¹⁴⁾の方法によりコバルトヒドロカルボニルの分析を行ない、使用にあたってはトルエンあるいはn-ヘキサンを加えてコバルトヒドロカルボニルの濃度を0.09 Mに調整した。

(B) ハロゲン化アルキルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

かきまぜ機、50 ml. の滴下ロートおよび試料注入用ゴム栓を付した100 ml. の4ツ口フラスコを500 ml. の一酸化炭素ガスビュレットに連結し、系内を一酸化炭素で置換する。フラスコに(A)で調製したコバルトヒドロカルボニル溶液50 ml. を注射器を用いて注入し、この溶液をフェノールフタレインを指示薬として、 $1/2$ N水酸化カリウム-エチルアルコール溶液で中和し、カリウムコバルトカルボニルの溶液を得た。つぎにこれに所定量のハロゲン化アルキルを加え、かきまぜながら所定温度において所定時間反応させた。反応中のガスビュ

レットの読みの変化から一酸化炭素吸収量を測定した。なお窒素雰囲気下の反応では反応中ガス発生が認められた。

反応終了後、ヨウ素—ベンゼン飽和溶液 30 ml. と プロピルアルコール 4 ml. とを加え、ガスの発生が認められなくなるまでかきまぜを行なって、アシルコバルトカルボニルをカルボン酸エステルに変換した。この溶液にチオ硫酸ソーダを加え、過剰のヨウ素を還元した後、沈澱を濾別し、濾液を約 5 ml. になるまで濃縮した。濃縮液のガスクロマトグラフ分析ならびに赤外線吸収スペクトル分析により生成するエステルを分析した。ガスクロマトグラフ分析は、D. L. P. —セライトカラム 3 m. のものを用い、カラム温度 100~120°C、キャリアガス（水素）流速 50~100 ml/min. の条件で行ない、赤外線吸収スペクトル分析には島津自記赤外分光光度計 IR-27 形を使用した。

(C) 供試試薬

ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化イソプロピル、臭化ノルマルプロピル、臭化ノルマルブチル、臭化ベンジル、ヨードベンゼン、ブロムベンゼン、 α -ブロムプロピオン酸エチルは市販品を用い、ガスクロマトグラフィーにより不純物を含まないことを確認した後、実験に供した。ヨウ化ノルマルプロピルおよびヨウ化イソプロピルは、対応するアルコールとヨウ素とから合成した。¹⁵⁾

(2) 各種ハロゲン化アルキルとカリウムコバルトカルボニルとの反応性

本研究ではヨウ化ノルマルプロピルとカリウムコバルトカルボニルとの反応を扱うことになるのであるが、エチル以上のハロゲン化アルキルについてはくわしい研究がない。そこでまず、ヨウ化エチルおよびヨウ化ノルマルプロピルとカリウムコバルトカルボニルとの反応性について検討した。実験結果を図 2-1 に示す。

図 2-1 は反応時間と一酸化炭素吸収量との関係を示したもので、このような一酸化炭素の吸収は、反応によって生じたアルキルコバルトカルボニルがアシルコバルトトリカルボニルとなり、さらに一酸化炭素と反応してアシルコバルトテトラカルボニルに変換される⁵⁾ためである。図に明らかなように、ヨウ化エチルおよびヨウ化ノルマルプロピルは Heck⁶⁾らがすでに示しているように 0°C では反応しにくい⁶⁾が、25°C ではよく反応している。

また比較の意味で、ヨウ化メチルおよび臭化ベンジルの場合の一酸化炭素吸収曲線を図 2-1 に示した。これらの化合物は 0°C で容易に反応した。

この他にハロゲン化アルキルとして、臭化イソプロピル、ヨウ化イソプロピル、臭化ノルマルブチル、ヨードベンゼンおよびブロムベンゼンを反応させたが、ハロゲン化アルキル量 5 mol. /

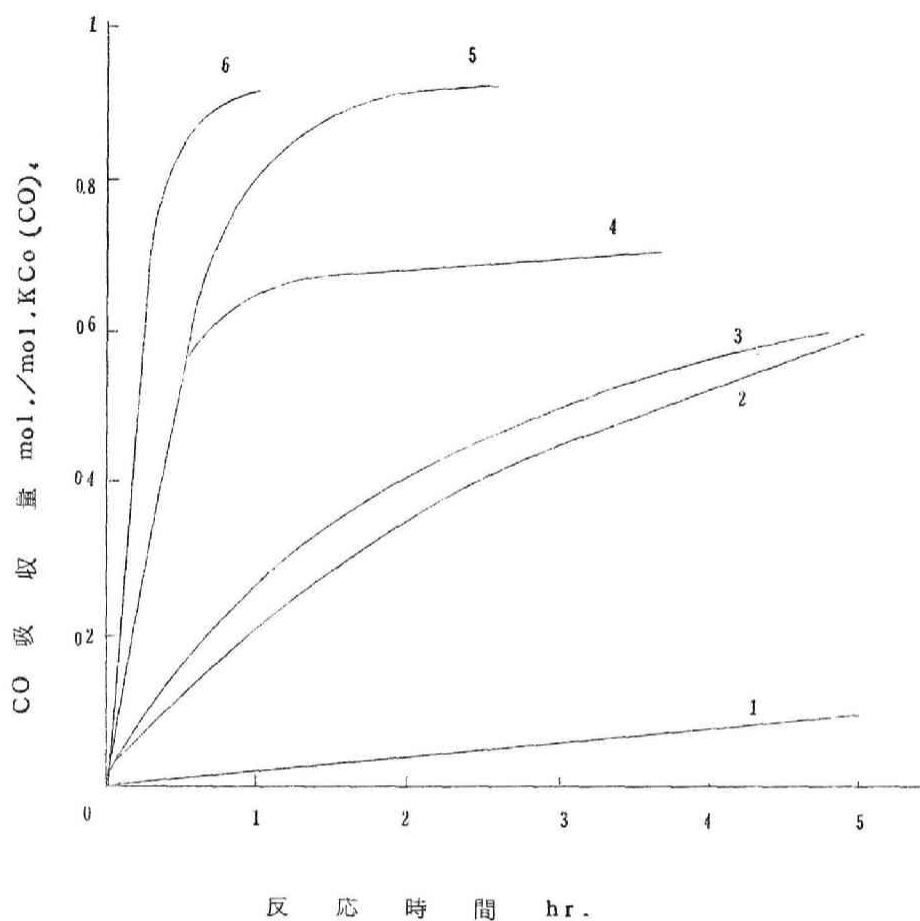


図2-1 一酸化炭素吸収曲線

各種ハロゲン化アルキルと $\text{KCo}(\text{CO})_4$ との反応

- | | | |
|-------|---------|-------|
| 曲線 1. | ヨウ化プロピル | 0 °C |
| 2. | 〃 | 25 °C |
| 3. | ヨウ化エチル | 0 °C |
| 4. | 〃 | 25 °C |
| 5. | ヨウ化メチル | 0 °C |
| 6. | 臭化ベンジル | 0 °C |

mol. $\text{KCo}(\text{CO})_4$, 25°C , 2時間の反応条件下では一酸化炭素の吸収は認められず, 反応液の色の変化も認められなかった。したがって, これらのハロゲン化アルキル化合物は極めて反応性が低いものであると考えられる。

(3) ヨウ化プロピル および α -ブロムプロピオン酸エチルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

アルキルあるいはアシルコバルトカルボニルの異性化反応を調べるためにもっとも簡単な構造の化合物であるヨウ化プロピルとカリウムコバルトカルボニルとの反応における生成物を詳細に検討した。なお, ヨウ化イソプロピルがカリウムコバルトカルボニルと反応しないので分枝構造を有する出発化合物としては, α -ブロムプロピオン酸エチルを選び, これとカリウムコバルトカルボニルとの反応を検討した。この反応についてはHeckら⁶⁾の研究があるが, その生成物については検討されていない。

カリウムコバルトカルボニルとヨウ化プロピル (以下NPIと記す) および α -ブロムプロピオン酸エチル (以下EBPと記す) との反応の結果をそれぞれ表2-1ならびに2-2に示した。

表2-1 ヨウ化プロピルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件 ^{*1} | | | | CO吸収量 mol. mol. - KCo(CO) ₄ | 生 成 物 ^{*2} | | |
|----------|-----------------------|---------|----------|---|---|--|----------|-----------|
| | 雰囲気 | 温度 ℃ | 時間 hr | ヨウ化プロピル mol. mol.KCo(CO) ₄ | | エステル収量 mol. mol.KCo(CO) ₄ | イソ酪酸エステル | |
| | | | | | | | 全エステル | ×100 % |
| | | | | | | | | |
| 1 | CO | 25 | 5.0 | 20 | 0.63 | 0.5 | 10 | |
| 2 | CO | 0 | 5.0 | 20 | 0.10 | — | ~10 | |
| 3 | N ₂ | 25 | 5.0 | 20 | — | 0.2 | 35 | |
| 4 | N ₂ | 0 | 5.0 | 20 | — | — | 17 | |

* 1 ヘキサン—プロピルアルコール溶媒

* 2 生成物: 酪酸プロピルならびにイソ酪酸プロピル

表2-2 α -ブロムプロピオン酸エチルとカリウムコバルトカルボニル
との反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件* ¹ | | | | CO吸収量* ² $\frac{\text{mol.}}{\text{mol. KCo-(CO)}_4}$ | 生 成 物* ³ | |
|----------|-----------------------|---------|-----------|---|---|--|---|
| | 雰囲気 | 温度 ℃ | 時間 hr. | ハロゲン化 アルキル $\frac{\text{mol.}}{\text{mol. KCo-(CO)}_4}$ | | エステル収量 | コハク酸ジエチル |
| | | | | | | $\frac{\text{mol.}}{\text{mol. KCo-(CO)}_4}$ | $\frac{\text{全エステル}}{\text{mol. KCo-(CO)}_4} \times 100$ % |
| 5 | CO | 25 | 4.3 | 5.0 | -1.5 | 0.3 | 70 |
| 6 | CO | 0 | 5.3 | 5.0 | 0.15 | 0.35 | 30 |
| 7 | CO | -25 | 4.5 | 5.0 | 0.23 | 0.4 | 0 |
| 8 | N ₂ | 25 | 4.5 | 5.0 | -1.8 | 0.2 | 80 |
| 9 | N ₂ | 0 | 4.5 | 5.0 | -1.5 | 0.2 | 20 |

* 1 トルエン-エチルアルコール溶媒

* 2 負の値は発生を示す。

* 3 生成物 : コハク酸ジエチルならびにメチルマロン酸ジエチル

なお、これら反応において反応時に生成するアシルコバルカルボニルはヨウ素・アルコール処理により分解し対応するエステルに変換して分析した。

NP Iの反応の場合、直鎖構造のエステル（酪酸 プロピル）の生成が予期されるが、表2-1の右欄に示すように反応によって分枝構造のエステル（イソ酪酸 プロピル）も同時に生成された。すなわち25°、ならびに0℃一酸化炭素雰囲気下の条件で約10%の分枝構造のエステルが生成された。また窒素雰囲気下の反応でもエステルの生成があり、25℃では約35%もの分枝構造のエステルが生成されている。一方、この際回収された未反応のヨウ化プロピルはすべて、直鎖構造のものであって、ヨウ化 プロピルの異性化は起こっていない。したがって上記の実験事実は反応途中においてアルキルあるいはアシルコバルトカルボニル化合物が異性化することを明らかに示すものと考えられる。なお、この異性化反応は窒素雰囲気下の方が一酸化炭

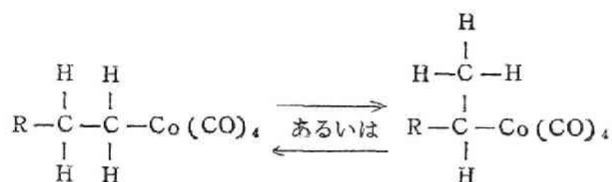
素雰囲気下よりも起こりやすいものと推定される。

EBPの反応の場合には、分枝構造のエステル（メチルマロン酸ジエチル）の生成が予期されるが、表2-2の右欄に示したように直鎖構造のエステル（コハク酸ジエチル）も生成された。

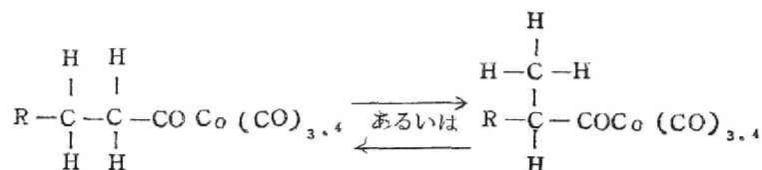
この反応の場合、 -25°C および 0°C 、一酸化炭素雰囲気下では、一酸化炭素の吸収が認められ、 -25°C では分枝構造のエステルのみが得られたが、 0°C では直鎖構造のエステルが約30%の割合で得られた。一方、 25°C 、一酸化炭素雰囲気下ではガスの発生が認められたが、直鎖構造のエステルの収率は70%に達した。また窒素雰囲気下 25° および 0°C の反応においてもガスの発生があり、そのエステル収量は一酸化炭素雰囲気の場合に比べて少ないが、直鎖構造のエステルの割合はそれぞれ約80および20%であった。

これらの場合にも原料そのものの異性化による直鎖構造のハロゲン化アルキルの生成は認められなかった。したがってこれらの事実はEBPの場合にも、アルキルあるいはアシルコバルトカルボニルが異性化したことを示している。

以上の結果はアルキルあるいはアシルコバルトカルボニルが一般に次の式で示されるように直鎖構造から分枝構造のものへ、あるいは逆に分枝構造から直鎖構造のものへそれぞれ異性化することを示すものと考えられる。



あるいは



しかし上記の実験結果からは異性化が上の二つのいずれの段階で起るかは明らかではない。

2.3 ハロゲン化ブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応 — ブチリルならびにイソブチリルコバルトカルボニルの異性化反応

前節においてアルキルあるいはアシルコバルトカルボニルが比較的容易に異性化することを明

らかにした。本節では、アシルコバルトカルボニルの異性化反応の可能性を検討するために、ハロゲン化ノルマルならびイソブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応を検討した。

(1) 実験方法

50 ml. の滴下ロート、かきまぜ機および試料注入用のゴム栓を付した100 ml. の4ツ口フラスコを500 ml. のガスビュレットに連結し、系内を一酸化炭素または窒素で置換した。0.09 Mのコバルトヒドロカルボニルのトルエンあるいはn-ヘキサン溶液50 ml. を注射器でフラスコに注入し、フェノールフタレインを指示薬として、この溶液を $1/2$ N-水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和し、カリウムコバルトカルボニル溶液を得た。この溶液を室温減圧下で乾固し、これに乾燥した所定の溶媒50 ml. を加えて新しいカリウムコバルトカルボニル溶液を得た。この溶液に4.5 mmol.のハロゲン化ブチリルを加え、所定温度においてかきまぜながら所定時間反応させた。

反応終了後、ヨウ素-ベンゼン飽和溶液30 ml.とプロピルアルコール4 ml. とを加え、ガス発生が認められなくなるまでかきまぜを行なって、アシルコバルトカルボニルをカルボン酸エステルに変換した。この溶液にチオ硫酸ソーダの結晶を加え過剰のヨウ素を還元脱色した後、沈澱を濾別し、濾液を約5 ml になるまで濃縮した。濃縮液のガスクロマトグラフ分析により生成するエステルを定量した。また、赤外線吸収スペクトルによりエステルであることを確かめた。ガスクロマトグラフ分析は、D・L・P-セライトカラム3 mを用い、カラム温度100~120°C、キャリアガス（水素）流速75 ml./min.の条件で行なった。生成エステルのガスクロマトグラフによる同定は市販標準物質との混合試料を用いることによって行なった。赤外線スペクトル分析には島津自記赤外分光光度計IR-27形を使用した。

試料の塩化ブチリルおよび臭化イソブチリルは市販品を用い、対応するカルボン酸エステルに変換して、ガスクロマトグラフで不純物を含まないことを確かめた。エチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼンおよびヘキサンは市販品を乾燥して用いた。

(2) 反応温度ならびに反応雰囲気の影響

カリウムコバルトカルボニルと塩化ブチリル（以下NBCと記す）ならびに臭化イソブチリル（以下IBBと記す）との反応における反応温度、反応雰囲気の影響を主に検討した。実験結果を表2-3に示す。反応はテトラヒドロフランならびにイソプロピルエーテル溶媒中で行ない、反応時間は3時間と一定にした。

IBBの反応の場合、表に示したように、用いた反応条件下で予期される分枝構造のエステル

表2-3 ハロゲン化ブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

| 実験 番号 | ハロゲン化ブチリル | 反 応 条 件 * 1 | | | 生 成 物 * 2 | | ガス発生量 * 3 $\frac{\text{mol}}{\text{mol.KCo(CO)}_4}$ |
|----------|-------------------|----------------|---------|------------|--|-------------------|--|
| | | 雰囲気 | 温度 ℃ | 溶 媒 | エステル 収量 mol $\frac{\text{mol.KCo(CO)}_4}{\text{mol.KCo(CO)}_4}$ | 異性化生成 物収率 % | |
| 10 | 臭化イソブチリル (IBB) | CO | 25 | T.H.F | 0.3 | 80 | 0.40 |
| 11 | 〃 | CO | 0 | 〃 | 0.2 | 75 | 0.13 |
| 12 | 〃 | CO | -20 | 〃 | 0.2 | 70 | 0.18 |
| 13 | 〃 | CO | -40 | 〃 | 0.2 | 50 | 0.07 |
| 14 | 〃 | N ₂ | 25 | 〃 | 0.3 | 90 | 0.94 |
| 15 | 〃 | N ₂ | 0 | 〃 | 0.3 | 85 | 0.51 |
| 16 | 〃 | CO | 25 | イソプロピルエーテル | 0.6 | 38 | 0.14 |
| 17 | 〃 | CO | 0 | 〃 | 0.7 | 33 | 0 |
| 18 | 〃 | CO | -25 | 〃 | 0.7 | 28 | 0 |
| 19 | 塩化ブチリル (NBC) | CO | 0 | T.H.F | 0.1 | 0 | 0.25 |
| 20 | 〃 | CO | -20 | 〃 | 0.3 | 0 | 0.17 |
| 21 | 〃 | CO | -40 | 〃 | 0.3 | 0 | ~0 |
| 22 | 〃 | N ₂ | 0 | 〃 | 0.2 | 0 | 0.43 |
| 23 | 〃 | N ₂ | 25 | 〃 | 0.1 | 0 | 0.77 |

* 1 反応時間 3時間, ハロゲン化ブチリル使用量 1.0 mol./mol.KCo(CO)₄,
T.H.F. = テトロヒドロフラン

* 2 生成物: 酪酸プロピルならびにイソ酪酸プロピル

異性化生成物収率: 臭化イソブチリルの場合 $\frac{\text{酪酸プロピル}}{\text{全エステル}} \times 100$

塩化ブチリルの場合 $\frac{\text{イソ酪酸プロピル}}{\text{全エステル}} \times 100$

* 3 反応中に発生したガス量

(イソ酪酸 プロピル) の他に比較的好収率で直鎖構造のエステル (酪酸 プロピル) が生成された (実験 10-18)。テトラヒドロフラン溶媒、一酸化炭素雰囲気下で、 -40°C において直鎖構造のエステルの割合* は約 50% に達し、反応温度が -20 、 0 、 25°C と高くなるにつれて、その割合もそれぞれ 70、75、80% と増大した。また窒素雰囲気下にするると直鎖構造のエステルの割合が増大し、 0° および 25°C で約それぞれ 85 および 90% に達した。

これらの結果から、反応によって最初に生じた分枝構造のイソブチリルコバルカルボニルが容易に直鎖構造のアシルコバルトカルボニルに異性化すると判断される。しかもこの異性化反応は反応温度が高いほど速く起こり、また窒素雰囲気下では一酸化炭素雰囲気下よりも速く起こる。なお、以上の反応では、いずれの条件下でも反応中にガスの発生が認められ、その発生量は反応温度が高いほど多く、また窒素雰囲気下の方が多い。したがってガス発生量が多いほど異性化生成物の生成割合も大きいことがわかる。この事実は異性化の機構を考える際の重要な知見の一つであるが、その機構については後に詳述する。

上記の異性化反応は溶媒にイソプロピルエーテルを用いた場合にも認められた。しかし、この場合の異性化反応はテトラヒドロフラン溶媒の場合に比べると遅い。すなわちこの場合一酸化炭素雰囲気、 25°C で直鎖構造のエステルの割合は約 38% にしかなかった。これらの結果から、この異性化反応は溶媒の種類によって影響されるものと推定される。

一方、NBC の反応の場合には、表 2-3 に明らかなように予期される直鎖構造のエステルは得られたが、分枝構造のエステルは生成されなかった。この結果から、この反応条件下では、ノルマルブチリルコバルカルボニルからイソブチリルコバルトカルボニルへの異性化は起こりにくいと判断される。

なお、テトラヒドロフラン溶媒の場合には生成物のガスクロマトグラフィーによる分析の際に同定できない比較的大きいピークが認められた。イソプロピルエーテル溶媒の場合にはこのようなことは認められないので、テトラヒドロフラン溶媒の場合にはなんらかの副反応が起こったと考えられる。

(3) 反応に使用する溶媒の影響

前節に述べたようにアシルコバルトカルボニルの異性化反応には溶媒が影響すると考えられる

*
$$\frac{\text{酪酸エステル}}{\text{全エステル}} \times 100\%$$

ので、本節では各種溶媒の影響を検討した。溶媒として、エチルエーテル、酢酸エチル、ジオキサン、ベンゼン、ヘキサンならびにこれらのうちの二種類を所定の割合に混合したものを用い、反応は25℃で行なった。実験結果を表2-4、2-5ならびに図2-2、2-3に示す。

表2-4 臭化イソブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件*1 | | | 生 成 物*2 エステル収率 mol/mol.- KCo(CO) ₄ | n-エステル*2 全エステル × 10 ² |
|----------|----------------|---------------|------------|--|--|
| | 雰囲気 | 溶 媒*3 | 時 間 hr. | | |
| 24 | CO | E | 1 | 0.85 | 12 |
| 25 | CO | E | 3 | 0.86 | 18 |
| 26 | CO | E | 7.5 | 0.93 | 29 |
| 27 | CO | E | 12 | 0.64 | 37 |
| 28 | CO | E | 20 | 0.69 | 41 |
| 29 | N ₂ | E | 4 | 0.96 | 39 |
| 30 | N ₂ | E | 10 | 0.48 | 50 |
| 31 | CO | EA | 2 | 0.47 | 13 |
| 32 | CO | EA | 8 | 0.25 | 53 |
| 33 | CO | EA | 14 | 0.49 | 61 |
| 34 | CO | EA | 28 | 0.51 | 69 |
| 35 | CO | D | 1.5 | 0.37 | 77 |
| 36 | CO | D | 2.5 | 0.34 | 100 |
| 37 | CO | B | 3 | 0.31 | 0 |
| 38 | CO | B | 6 | 0.15 | 0 |
| 39 | CO | H | 10.5 | 0.40 | 0 |
| 40 | CO | B 25 EA 25 | 7 | 0.54 | 0 |
| 41 | CO | B 25 E 25 | 5 | 0.76 | 9 |
| 42 | CO | B 10 D 10 | 3.5 | 0.32 | 82 |
| 43 | CO | B 10 D 40 | 10 | 0.25 | 100 |

*1 臭化イソブチリル 1.0 mol./mol. KCo(CO)₄, 25℃

*2 生成物 : 酢酸プロピルならびにイソ酢酸プロピル

n-エステル = 酢酸プロピル

*3 E : エチルエーテル, EA : 酢酸エチル, D : ジオキサン, B : ベンゼン,

H : n-ヘキサン, B 25 EA 25 はベンゼン25ml, 酢酸エチル25mlの混合溶媒, 以下同様。

表2-5 塩化ブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件 *1 | | | 生 成 物 *2 収 率 mol./mol.KCo(CO) ₄ | $\frac{\text{イソエステル}^{*2}}{\text{全エステル}} \times 10^2$ |
|----------|----------------|-------|-----------|--|---|
| | 雰囲気 | 溶媒 *3 | 時間 hr. | | |
| 44 | CO | E | 2 | 0.58 | 12 |
| 45 | CO | E | 5 | 0.46 | 31 |
| 46 | CO | E | 10 | 0.73 | 41 |
| 47 | CO | E | 15 | 0.65 | 44 |
| 48 | N ₂ | E | 1.5 | 0.89 | 31 |
| 49 | N ₂ | E | 4 | 0.73 | 41 |
| 50 | N ₂ | E | 7 | 0.60 | 44 |
| 51 | N ₂ | E | 10 | 0.59 | 39 |
| 52 | CO | EA | 2 | 0.54 | 0 |
| 53 | CO | EA | 4 | 0.67 | 0 |
| 54 | CO | EA | 8 | 0.46 | 0 |
| 55 | CO | EA | 14 | 0.52 | 13 |
| 56 | CO | EA | 28 | 0.17 | 17 |
| 57 | CO | D | 9 | 0.13 | 0 |
| 58 | CO | B | 3.5 | 0.36 | 0 |
| 59 | CO | B | 6 | 0.40 | 0 |
| 60 | CO | B | 10 | 0.28 | 0 |
| 61 | CO | H | 10.5 | 0.20 | 0 |

*1 塩化ブチリル 1.0 mol./mol.KCo(CO)₄, 25°C。

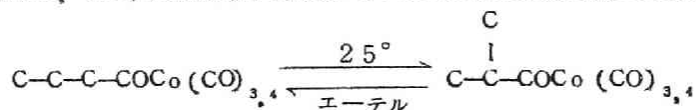
*2 酢酸プロピルならびにイソ酢酸プロピル (=イソエステル)

*3 E: エチルエーテル, EA: 酢酸エチル, D: ジオキサン, B: ベンゼン,
H: n-ヘキサン

表2-4, および2-5はそれぞれ臭化イソブチリルならびに塩化ブチリルの反応の結果を示したもので、表の右端の欄に生成エステル中に含まれたノルマルならびにイソエステルの割合を示してあり、この値が異性化生成物の割合、したがって異性化したイソブチリルならびにブチリルコバルトカルボニルの割合を示している。

エチルエーテルを溶媒に用いた場合(実験24-30, 44-51), まず、イソブチリルコバルトカルボニルの一酸化炭素雰囲気下での実験(実験24-28)結果に示されるように、反応時間が長くなるにつれて異性化生成物の割合は増加するが、反応時間が12時間から20時間と2倍近く増加しても異性化生成物の割合は37%* から41%とわずかしき増加せず、このあたりでは異性化速度はきわめて小さい。一方、ブチリルコバルトカルボニルもエチルエーテル溶媒の反応では異性化した(実験44-51)。この場合にも反応時間の増加とともに異性化生成物の割合は増加し、一酸化炭素雰囲気下での反応では、10, 15時間でそれぞれ41, 44%**に達したが、これ以上になると異性化はきわめて遅くなると思われる。

これらの事実から、イソブチリルコバルトカルボニルとブチリルコバルトカルボニルとの間に平衡が存在し、その平衡点は両者の組成が1:1の近傍にあると推定される。



なお、窒素雰囲気下では一酸化炭素雰囲気下よりも異性化が速く進行するが、その平衡組成は一酸化炭素雰囲気の場合と同じであると考えられる(実験29, 30, 48-51)。

酢酸エチルを溶媒に用いた場合にも、イソブチリルならびにブチリルコバルトのいずれも異性化し、反応時間の増大とともに異性化生成物の割合が増大したが(実験31-34, 52-56), 実

$$\frac{\text{酢酸プロピル}}{\text{全エステル}} \times 100$$

$$\frac{\text{イソ酢酸プロピル}}{\text{全エステル}} \times 100$$

験34ならびに56にみられるようにイソブチリコバルトカルボニルの異性化生成物の割合が28時間で約70%に達するのに対し、ブチリコバルトカルボニルからの異性化生成物の割合は28時間で20%にも達せず、ブチリコバルトカルボニルは比較的異性化しにくいように思われる。この事実から酢酸エチルを溶媒とした場合には、異性体間の平衡がエチルエーテルの場合よりもノルマル側にかたよっているものと推定される。

さらにジオキサンを溶媒に用いた場合には、イソブチリコバルトカルボニル側からは容易に異性化し、異性化生成物の割合は2.5時間でほぼ100%に達した(実験36)のに対して、ブチリコバルトカルボニル側からイソ側への異性化は9時間反応させても起こらなかった(実験57)。この事実からジオキサン溶媒中では、異性体間の平衡がノルマル側に大きくかたよっていると推定される。

なお、前節に述べたようにテトラヒドロフランを溶媒に用いた場合に、ノルマル側からイソ側に異性化しにくかった事実は、この場合にも異性体間の平衡がノルマル側に一方的にかたよっていることを示している。したがって、一般に環状エーテル溶媒中では、平衡はノルマル側に大きくかたよっていると推論される。

以上の実験結果を基にし、反応時間と生成エステル中のイソエステルの割合の関係をグラフにすると、図2-2ならびに2-3のようになる。これらの図によっても明らかなように、溶媒によってブチリならびにイソブチリコバルトカルボニルの平衡組成が異なり、エチルエーテル中では、ほぼ1:1、酢酸エチル中では、ほぼ3:1、そしてジオキサン中では全くノルマル側にかたよっていることが示される。

以上の極性溶媒に対して、非極性溶媒であるベンゼンおよびヘキサン中では、実験37-39、58-61に示されるように、ノルマルならびにイソのいずれの側から出発しても、異性化生成物は得られなかった。

なお、カリウムコバルトカルボニルは前記の極性溶媒には比較的容易に溶解するが、ベンゼンならびにヘキサンには溶解しにくい。しかしながらハロゲン化アシルとの反応に際して、反応溶液の上ずみ液にヨウ素-アルコール溶液を加えると、ガス発生が認められ、エステルが生成された。反応時間が長くなるにつれて、ガス発生量が増大した。この事実は不溶性のカリウムコバルトカルボニルが可溶性のアシルコバルトカルボニルに変換されたことを示すものである。したがって、上記の結果からベンゼンならびにヘキサン溶媒中では、イソブチリならびにブチリコバルトカルボニルの異性化反応はいずれもきわめて起こりにくいものと考えられる。

これらの極性ならびに非極性の二種類の混合溶媒を用いた場合には、実験40-43に示され

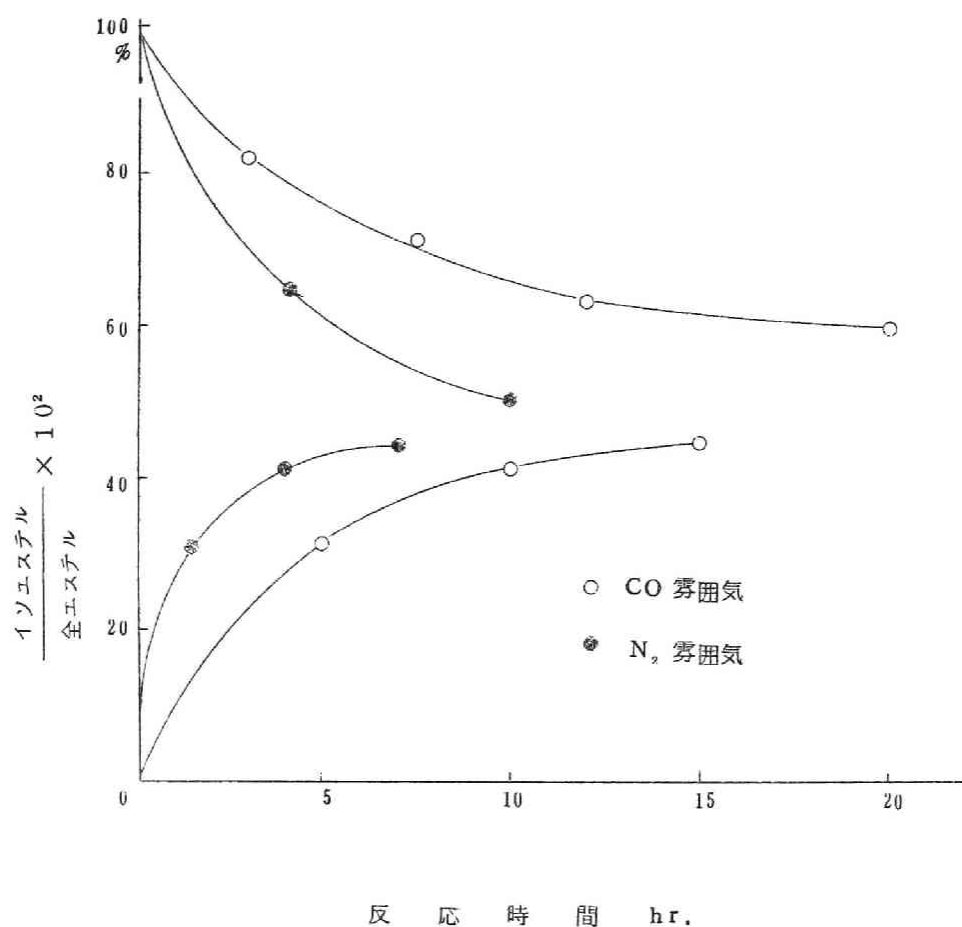


図 2-2 異性化割合と反応時間との関係 ——
 ハロゲン化ブチリルならびにハロゲン化イソブチリルと
 $\text{KCo}(\text{CO})_4$ との反応, 25°C , エチルエーテル溶媒

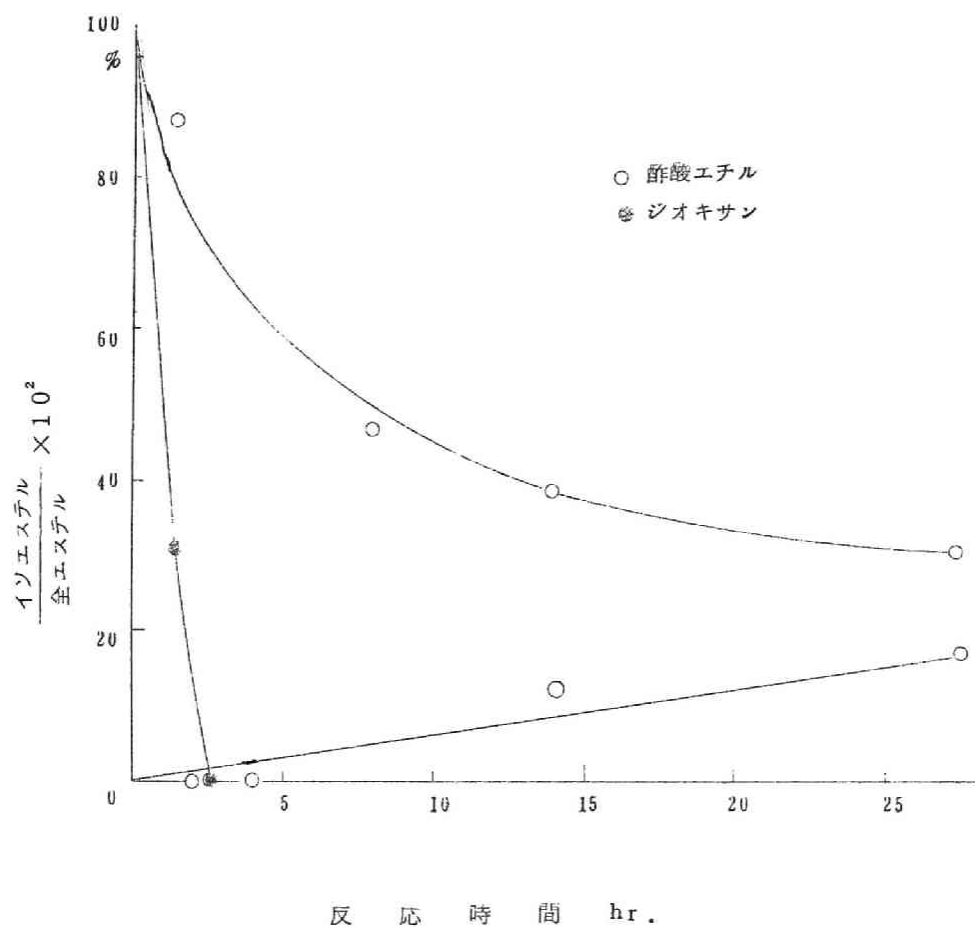


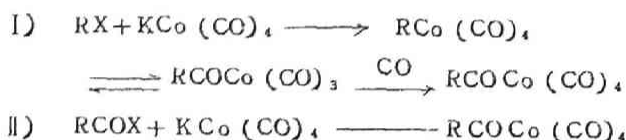
図 2-3 異性化割合と反応時間との関係——
 ハロゲン化ブチリル ならびにハロゲン化イソブチリルと
 $\text{KCo}(\text{CO})_4$ との反応, 25°C , CO 雰囲気

るようにイソブチリルコバルトカルボニルは異性化したが、その異性化速度は極性溶媒を単独に用いた場合に比べると低下した。たとえば、エチルエーテル溶媒中、1時間の反応で、イソブチリルコバルトカルボニルの12%が異性化するのに対して、エチルエーテル—ベンゼン1:1の混合溶媒中、5時間の反応では、僅か9%が異性化したに過ぎず、この場合異性化速度は数分の一に低下している。しかし、シオキサン—ベンゼン4:1の混合溶媒中、10時間の反応で、イソブチリルコバルトカルボニルはほとんどノルマル側に異性化しており、この事実は、極性—非極性の混合溶媒を用いても異性体間の平衡組成は極性溶媒単独の場合と変わらないことを示すものと考えられる。

以上のように溶媒がブチリルコバルトカルボニルの異性化反応に著しい影響を与えることが明確となったが、その理由は明らかではない。しかし、異性化反応が極性溶媒中で起こり、非極性溶媒中では起らないことは、反応がイオンの進行することを示唆するものと云えよう。また、Hieberら¹⁾はナトリウムコバルトカルボニルにエチルエーテルが5分子付加した化合物を単離しているが、本反応においても有機コバルトカルボニル錯体に極性溶媒が付加することが考えられ、それが溶媒の影響の主なる原因の一つとも考えられる。

(4) 異性化機構に関する考察

ハロゲン化アルキルならびにハロゲン化アシルとカリウムコバルトカルボニルとの反応により次のような経路を経て、アシルコバルトカルボニルが生成されるものと考えられている。⁶⁾



異性化反応はこれらのいずれかの反応段階において起こるものと思われる。なお、前節に述べたようにアシルコバルトカルボニルの異性化反応において、窒素雰囲気下では一酸化炭素雰囲気下よりも異性化が速く進行し、また、いずれの条件下でもガス発生が認められ、特に反応温度が高くなりガス発生量が多いほど異性化し易いことが観察されたが、一万アシルマンガンカルボニルは加熱することにより容易にアルキルマンガンカルボニルになることが知られている。¹⁶⁾



これらの諸事実を考えあわせると、アシルマンガンカルボニルよりはるかに熱的に不安定なアシ

* たとえば、 $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$: m.p. 94.5 °C。¹⁶⁾
 $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$: -30 °C以上で分解。⁴⁾

ルコバルトカルボニルは反応の経過にともない比較的容易に脱一酸化炭素を起こして、アルキルコバルトカルボニルに変換されていると思われる。



このようにして生じたアルキルコバルトカルボニルは経路 1) にしたがって再びアシルコバルトカルボニルに変換され、この途中のいずれかの段階で異性化反応が起こると考えられる。したがって、アシルコバルトカルボニルを出発物質とする場合にも異性化反応が起こるのは、アルキルコバルカルボニルあるいはアシルコバルトリカルボニルの段階であると推定される。なお、異性化の機構については第 3 章においてさらに詳述する。

2.4 塩化 2-エチルブチリルならびに塩化カプロイルとカリウムコバルトカルボニルとの

反応 — 2-エチルブチリルならびにカプロイルコバルトカルボニルの異性化反応

前節 (2, 3) においてブチリルコバルトカルボニルが異性化することを明らかにしたが、これに関連して 2-エチルブチリルならびにカプロイルコバルトカルボニルの異性化反応を検討した。実験結果を表 2-6 に示す。溶媒にはエチルエーテルを使用した。

表 2-6 塩化 2-エチルブチリルならびに塩化カプロイルとカリウムコバルトカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 物 質 | 反 応 条 件 *1 | | | 生 成 物 *2 収 率 mol./mol. KCo(CO) ₄ | *2 n-エステル 全エステル × 10 ² |
|----------|--------------|----------------|---------|-----------|---|---|
| | | 雰囲気 | 温度 ℃ | 時間 hr. | | |
| 62 | 塩化 2-エチルブチリル | CO | 0 | 8 | 0.73 | 2 |
| 63 | 〃 | CO | 25 | 5 | 0.80 | 14 |
| 64 | 〃 | CO | 25 | 27 | 0.60 | 35 |
| 65 | 〃 | N ₂ | 0 | 8 | 0.90 | 2 |
| 66 | 〃 | N ₂ | 25 | 3 | 0.75 | 21 |
| 67 | 〃 | N ₂ | 25 | 5 | 0.73 | 26 |
| 68 | 塩化カプロイル | CO | 30 | 14 | 0.54 | 58 |

*1 ハロゲン化アシル 1.0 mol./mol. KCo(CO)₄, 溶媒エチルエーテル

*2 生 成 物 : カプロン酸エチル, 1-メチル吉草酸エチルならびに
2-エチルカプロン酸エチル

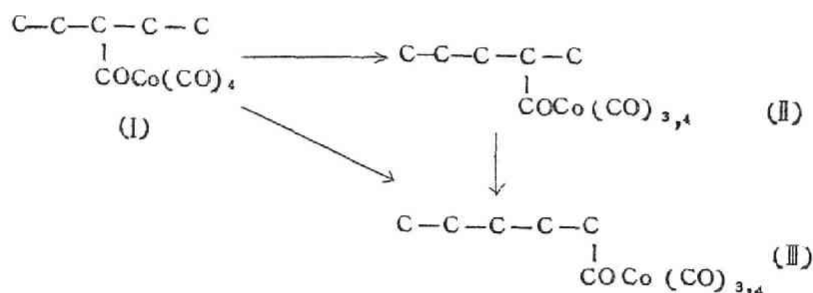
n-エステル = カプロン酸エチル

なお、実験は前節のハロゲン化ブチリルの場合と同様に行なった。塩化カプロイルは市販品を用い、塩化2-エチルブチリルはジエチル酢酸を塩化チオニルで塩素化¹⁷⁾して得た。これらの塩化アシルは対応するカルボン酸エステルに変換し、ガスクロマトグラフィにより不純物を含まないことを確認した後、実験に供した。反応生成物のガスクロマトグラフ分析は、D.L.P-あるいはSilicon DC550—セライトカラム3mを用い、カラム温度110~130℃、キャリアガス(水素)流速40~80 ml./min.の条件で行なった。

表から明らかなように、塩化2-エチルブチリルとカリウムコバルトカルボニルとの反応*により分枝構造のエステルの他に直鎖構造のエステル(カブロン酸エチル)が得られた。すなわち、一酸化炭素雰囲気下、25℃5時間ならびに27時間の反応で、カブロン酸エチルがそれぞれ、14、35%の割合**で得られる。一方、窒素雰囲気下、25℃、3時間ならび5時間の反応では、カブロン酸エチルの割合は21、26%に達する。しかし、0℃においては、8時間で、僅か約2%のカブロン酸エチルが得られるに過ぎない。

これらの事実は2-エチルブチリルコバルトカルボニル(I)がカプロイルコバルトカルボニル(III)に異性化したことを示す。この異性化反応が窒素雰囲気下では一酸化炭素雰囲気下に比較して速く進行することはイソブチリルならびにブチリルコバルトカルボニルの場合と同様である。しかし(I)から(III)への異性化はイソブチリルコバルトカルボニルの場合に比べると遅い。

(I)から(III)へ異性化する場合、次に示すように(III)に直接異性化する場合と、1-メチルバレエリ



* 反応後、ヨウ素—エチルアルコール溶液を加え、アシルコバルトカルギニルを対応するカルボン酸エステルに変換した。

** $\frac{\text{カブロン酸エチル}}{\text{全エステル}} \times 100$

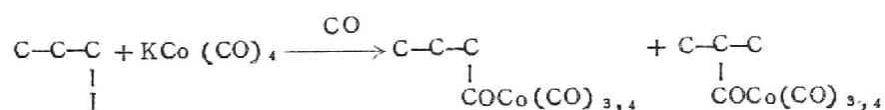
ルコバルトカルボニル(Ⅱ)を経て(Ⅲ)に異性化する二つの径路が考えられるが、標準試薬を用いて調べたところ(Ⅰ)ならびに(Ⅱ)に対応するエステル、1-エチル酪酸エチル(Ⅰ)'ならびに1-メチル吉草酸エチル(Ⅱ)'がガスクロマトグラフィで分離できなかったで、この際(Ⅱ)が生成するかどうか、異性化がいずれの径路を経るのかということは現在明らかではない。

さらに、塩化カプロイルとカリウムコバルトカルボニルとの反応結果(実験68)によると、(Ⅲ)から(Ⅰ)あるいは(Ⅱ)への逆の異性化反応も起こることがわかる。

2.5 まとめ

本章ではハロゲン化アルキルならびにハロゲン化アシルとカリウムコバルトカルボニルを反応させてアルキルならびにアシルコバルトカルボニルを合成し、その異性化反応について検討した。実験結果を総括すれば次のようになる。

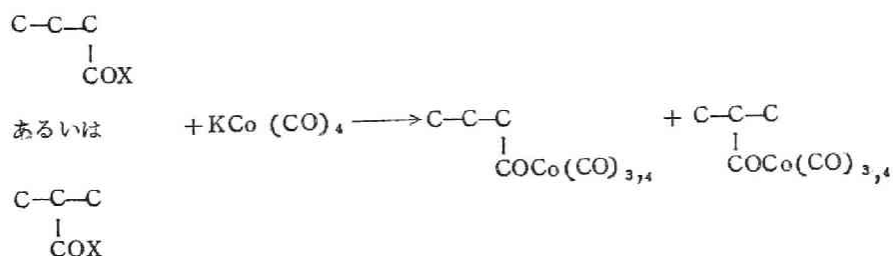
- 1) ヨウ化ノルマルプロピルとカリウムコバルトカルボニルの反応によって直鎖構造と分枝構造のアシルコバルトカルボニルが得られる。



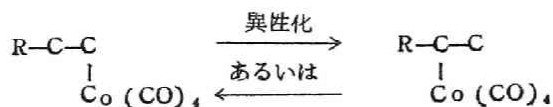
また、 α -ブロムプロピオン酸エチル ($\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$) の反応の場合にも、分枝構造の生成物

の他に直鎖構造のものも得られる。これらの事実はアルキルまたはアシルコバルトカルボニルが異性化することを示している。

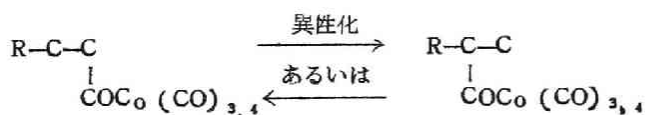
- 2) ハロゲン化ブチリルあるいはハロゲン化イソブチリルとカリウムコバルトカルボニルの反応によっても、直鎖構造と分枝構造のアシルコバルトカルボニルが得られる。



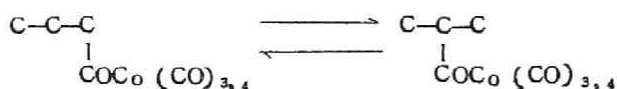
3) 以上の事実 (1)、2) は次の異性化反応が生起することを示している。



あるいは



4) ブチリルならびにイソブチリルコバルトカルボニルの異性化反応は平衡反応であり、ブチリルならびにイソブチリルコバルトカルボニルいずれから出発してもその平衡まで異性化が進行する。



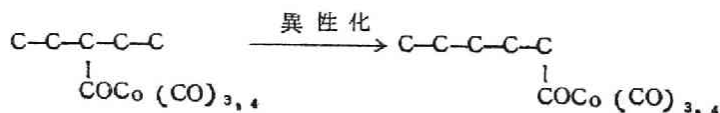
異性化の平衡組成は反応雰囲気 (一酸化炭素、窒素) によっては変化しないが、窒素雰囲気の方が異性化はすみやかに進行する。

ブチリルとイソブチリルコバルトカルボニルの平衡組成は溶媒によって変化し、エチルエーテル中では、ほぼ 1 : 1、酢酸エチル中では、ほぼ 3 : 1、ジオキサンならびにテトラヒドロフラン中ではほとんどノルマル側にかたよっている。しかし、非極性溶媒であるベンゼンならびにヘキサン中では異性化反応は生起しない。

5) 塩化 2-エチルブチリル ($\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$) とカリウムコバルトカルボニルの反応によ



って、直鎖構造のカプロイルコバルトカルボニルが得られる。すなわち、炭素原子を一つ飛びこした場所にまで及ぶ異性化反応も生起する。



文 献

- 1) L.Kirch & M.Orchin, J.Am.Chem.Soc., 80, 4428 (1958) .
- 2) G.I.Karapinka & M.Orchin, J.Org.Chem., 26, 4187 (1961) .
- 3) R.F.Heck & D.S.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 83, 4023 (1961) .
- 4) W.Hieber, O.Vohler & G.Braun, Z.Naturforschung, 136, 192 (1958) .
- 5) D.S.Breslow & R.F.Heck, Chem. & Ind., 1960, 467.
- 6) R.F.Heck & D.S.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 84, 2499 (1962) : 85, 655, 1220, 3116 (1963) : 83, 1097 (1961) .
- 7) H.B.Jonassen, R.J.Stearns, J.Kentlame, I.W.Moore & A.G. Whittaker, J.Am.Chem.Soc., 80, 2586 (1958) .
- 8) D.W.Moore, H.B.Jonassen, T.B.Joyner & A.I.Bertrand, Chem. & Ind. 1960, 1304.
- 9) W.R.McClellan, H.H.Hoehn, H.N.Cripp, E.L.Muetterties & B.W.Howk, J.Am.Chem.Soc., 83, 1601 (1961) .
- 10) C.L.Aldridge, H.B.Jonassen & E.Pulkiner, Chem. & Ind., 1960, 374.
- 11) R.F.Heck & D.S.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 85, 2779 (1963) .
- 12) 若松, 日本化学会第17年会講演要旨集, 2G07 (1964) .
- 13) A.A.Blanchard & P.Gilmont, J.Am.Chem.Soc., 62, 1192 (1940).
- 14) H.W.Sternberg, I.Wender & M.Orchin, Anal.Chem., 24, 174 (1952) .
- 15) L.Gatterman, "Die Praxis des Organischen Chemikers," Walter De Gruyter, Berlin (1958), p.88.
- 16) T.H.Coffield, J.Kozikowski & R.D.Clossen, J.Org.Chem., 22, 598 (1957) : Special Publ.No13, p.136, London, The Chemical Society, (1959) .
- 17) W.H.Miller, A.M.Dessert & G.W.Anderson, J.Am.Chem.Soc., 70, 502 (1948) .

第3章 オレフィンとコバルトヒドロカルボニル との反応

3.1 まえがき

オキシ反応に関連して、オレフィンとコバルトヒドロカルボニルの反応の研究はこれまでも種々の観点から検討されており、¹⁻⁴⁾その結果に従って、オキシ反応におけるコバルト触媒はコバルトヒドロカルボニルとして作用し、反応中間体としてアルキルならびにアシルコバルトカルボニルが生成していると考えられている。しかしながら、このような考え方に関してもなお検討しなくてはならぬ問題が多く残されている。Heck と Brelow⁴⁾はイソブチレンならびにアクリル酸メチルとコバルトヒドロカルボニルの0℃における反応を検討し、分枝構造の生成物を主に得たが、一方、これらオレフィンのオキシ反応⁵⁻⁷⁾(120℃)では、直鎖構造の生成物が主に得られている。これらの事実は両反応において分枝ならびに直鎖構造の生成物組成がまったく逆になっていることを示している。前章においてはアルキルまたはアシルコバルトカルボニルは比較的容易に異性化することを明らかにしたが、このような異性化反応はオレフィンとコバルトヒドロカルボニルの反応ならびオキシ反応条件下においても生起し、生成物組成に著しい影響を与えていると推察される。

本章においてはオレフィンとしてアクリル酸エチル、n-ブチルビニルエーテル、スチレンならびに1-ペンテンをとりあげ、コバルトヒドロカルボニルとの反応における生成物組成におよぼす反応諸条件の影響を明白にし、異性化反応の可能性ならびにその影響を検討した。なお、オキシ反応条件下における異性化反応の可能性に関しては第4章において述べる。

3.2 アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応

(1) 実験方法

A) かきまぜ機、50ml.の滴下ロートおよび試料注入用のゴム栓を付した100ml.の4ツ口フラスコを500ml.の一酸化炭素ガスビュレットに連結し、系内を一酸化炭素で置換する。フラスコ内にコバルトヒドロカルボニルのトルエンあるいはヘキサン溶液(0.09M) 50ml.を注射器を用いて注入し、所定温度に保ち、かきまぜながらオレフィンの所定量を注射器を用いて注入し、所定時間反応させた。反応中のガスビュレットの読みの変化から一酸化炭素吸収量を測定した。かきまぜの速さは全実験を通じて900 r.p.m.とした。ここに用

いたコバルトヒドロカルボニルの溶液の調製および分析は第2章と同様に行なった。

B) 電磁かきまぜ装置を付した内容200 ml のガラス製オートクレーブにアクリル酸の所定量を封じたガラス管を入れ、系内を一酸化炭素で置換した後、コバルトヒドロカルボニルのトルエン溶液(0.09 M) 50 ml. を注射器を用いて注入し、一酸化炭素を2 atm. 圧入した。所定温度に保ち、かきまぜてガラス封管をわり、所定時間反応させた。ゲージ圧力の読みの変化から一酸化炭素吸収量を測定した。

C) 反応を行なった後、エチルアルコール4 ml. とヨウ素飽和トルエン溶液約30 ml. をかきまぜながら加え、ガスの発生が認められなくなった後、内容物を300 ml. のエルレンマイヤーフラスコに移し、チオ硫酸ナトリウム(結晶状)を加えて過剰のヨウ素を還元した。内容物を濾過し、濾液を3~4 ml. に至るまで濃縮し、濃縮液についてガスクロマトグラフ分析ならびに赤外スペクトル分析を行なって、生成エステルの分析を行なった。ガスクロマトグラフ分析はD. L. P. -セライトカラム3 m, 内径3 mmのものを使用し、カラム温度140~170°C、キャリアガス(水素)流速50~100 ml./min. の条件で行なった。赤外線吸収スペクトル分析には、島津自記赤外分光光度計IR-27形を使用した。メチルマロン酸ジエチルならびにコハク酸ジエチルのガスクロマトグラフィーによる同定は市販標準物質との混合試料を用いて行なった。

アクリル酸エチルは市販品を用いた。

(2) 反応温度、反応雰囲気ならびに一酸化炭素圧力の影響

コバルトヒドロカルボニルとアクリル酸エチルとの反応におよぼす反応温度、反応雰囲気ならびに一酸化炭素圧力の影響を検討した。実験結果を表3-1、3-2ならびに図3-1に示した。表3-1には一酸化炭素常圧下あるいは窒素雰囲気下、-20~25°Cにおける反応の結果を示し、図3-1には-15、0、25°Cにおける反応の一酸化炭素吸収量と反応時間の関係を示した。なお、反応はすべてトルエン溶媒中で、アクリル酸エチルのモル比を $10 \text{ mol.} / \text{mol. HCo}^*(\text{CO})_4$ と一定にして行なった。

図3-1から明らかなように、一酸化炭素雰囲気下の反応の場合、ガス吸収が容易に起こり、その吸収量は反応温度が低いほど多いが、吸収速度は反応温度が高いほど大きい。たとえば、

* 以下、単にモル比と記したものはすべて $\text{mol. HCo}^*(\text{CO})_4$ 当りの値である。

表3-1 アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件*1 | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ | 生 成 物*2 | |
|----------|------------------|----------|-------------|---|---|---------------------------------|
| | 雰囲気 | 温 度 ℃ | 時 間 min. | | エステル収率 mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ | 分枝構造エステル 全エステル $\times 10^2$ |
| 1 | CO | 25 | 120 | 0.39 | 0.31 | 3 |
| 2 | CO | 0 | 180 | 0.47 | 0.78 | 97 |
| 3 | CO | 0 | 180 | 0.51 | 0.72 | 97 |
| 4 | CO | -10 | 210 | 0.55 | 0.72 | 97 |
| 5 | CO | -15 | 250 | 0.59 | 0.57 | 97 |
| 6 | CO | -20 | 240 | 0.32 | 0.28 | 97 |
| 7 | N_2 | 0 | 120 | — | 0.21 | 30 |
| 8 | N_2 | -10 | 180 | — | 0.18 | 40 |
| 9 | N_2 -CO | 0 | 20-120 | 0.09 | 0.21 | 33 |

*1 アクリル酸エチル 10 mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$

*2 生成物：コハク酸ジエチルならびにメチルマロン酸ジエチル（分枝構造エステル）

表3-2 アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応—

一酸化炭素圧の影響

| 実験 番号 | 反 応 条 件*1 | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. - $\text{HCo}(\text{CO})_4$ | 生 成 物*2 | |
|----------|--------------------|----------|-------------|--|---|---------------------------------|
| | 一酸化 炭素圧 atm. | 温 度 ℃ | 時 間 min. | | エステル収率 mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ | 分枝構造エステル 全エステル $\times 10^2$ |
| 10 | 2 | 0 | 240 | 0.71 | 0.73 | 97 |
| 11 | 2 | 0 | 240 | 0.76 | 0.67 | 97 |
| 12 | 2 | 25 | 240 | 0.76 | 0.32 | 12 |
| 13 | 1 | 0 | 240 | 0.41 | 0.45 | 97 |

*1 アクリル酸エチル 10 mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$

*2 コハク酸ジエチルならびにメチルマロン酸ジエチル（分枝構造エステル）

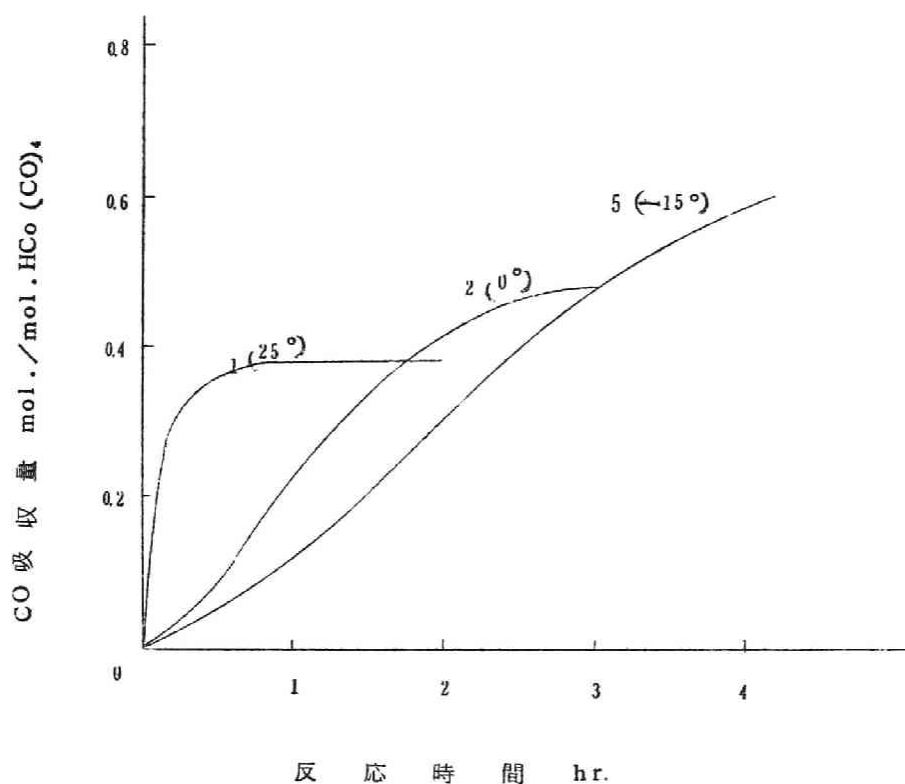


図3-1 一酸化炭素吸収曲線

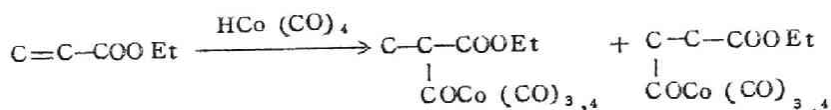
アクリル酸エチルと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応

1, 2, 5 : 実験番号 (表3-1と共通)

-15°Cでは、約0.6 mol.* の一酸化炭素が約4時間の間に吸収され、そこで吸収が停止したのに対して、25°Cでは約0.4 mol.の一酸化炭素が僅か30分ほどで吸収された。

* mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$. 以下単に mol. と記したものはすべて mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 当りの値である。

反応終了後、反応系にヨウ素—エチルアルコールを加え、生成したアシルコバルトカルボニルを対応するカルボン酸エチルエステルに変換した。⁴⁾ 表3—1の結果から、表のいずれの場合にも、比較的好収率でコハク酸ジエチルならびにメチルマロン酸ジエチルが得られることがわかる。したがって、アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応において、次のような分枝構造ならびに直鎖構造の2種類のアシルコバルトカルボニルが主に生成されていると判断される。



なお、Heck ら⁵⁾ もこの反応を研究しており、0℃において分枝構造のアシルコバルトトリカルボニルトリフェニルホスフィン化合物を単離している。

表に明らかなように、本反応における生成エステルの組成は反応温度、反応雰囲気によって著しく影響される。一酸化炭素雰囲気下、25℃の反応では直鎖構造のコハク酸ジエチルが97%^{*}の割合で得られ、分枝構造のメチルマロン酸ジエチルの割合は僅か3%に過ぎないが、0～-20℃では逆に分枝構造のメチルマロン酸ジエチルが97%の割合で得られた(実験1—6)。ところで単純オレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応(0℃)では、一般に直鎖構造のアシルコバルトカルボニルが主に生成されることが知られている。⁵⁾したがって、上記のアクリル酸エチルの場合、0～-20℃において選択的に分枝構造のアシルコバルトカルボニルが得られたことはエステル基の影響のためであると考えられる。エステル基の影響としてはまず次の二つが考えられる。

I) Inductive effect

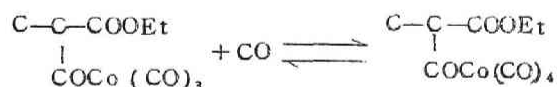
II) Resonance effect

Goetz と Orchin⁸⁾ は α , β -不飽和アルデヒドならびにケトンなどの共役系炭素—炭素二重結合がコバルトヒドロカルボニルによって容易に水素添加されることを認めている。しかし、アクリル酸エチルの炭素—炭素結合は前述のようにカルボニル化されたので、エステル基の影響は“Inductive effect”に基づくものと考えられる。したがって、アクリル酸エチル

* $\frac{\text{コハク酸ジエチル}}{\text{コハク酸ジエチル} + \text{メチルマロン酸ジエチル}} \times 100$

は比較的低温の場合には、エステル基の“Inductive effect”によりほとんど選択的に α 位置の炭素原子がカルボニル化されると解され、一方、25℃になると、立体的因子が大きく影響して、立体的に安定な直鎖構造のアシルコバルトカルボニルが生成されるものと考えられる。

実験2-4に明らかなように、0ならびに-10℃では、生成エステルの量はガス吸収量よりも多い。この事実は次の平衡が存在することを示唆している。



反応温度の他に反応雰囲気によっても生成物の組成は著しく影響された。実験7、8に示されるように、窒素雰囲気下では、0～-10℃の場合ですら主にコハク酸ジエチルが得られ、同温度、一酸化炭素雰囲気下の場合に比べるとメチルマロン酸ジエチルの割合が著しく減少している。反応温度ならびに反応雰囲気の影響についてはさらに後節において詳述する。窒素雰囲気下の反応ではエステルの収量が少なかったが、この場合反応溶液の色は一酸化炭素雰囲気の場合に比べてきわめてすみやかに黄色より褐色に変化し、-10℃においてすら、5分を要しなかった。一方、実験9に示されるように0℃において、初めの20分間を窒素雰囲気下で反応させ、次に雰囲気を一酸化炭素に変えても、一酸化炭素の吸収は約0.1 mol.にしか達せず、エステルの生成量も窒素雰囲気単独の場合と変わらない。これらの事実は窒素雰囲気下ではアシルコバルトカルボニルの生成以外の反応がすみやかに起こり、コバルトヒドロカルボニルが消失されていることを示すものと考えられる。

表3-2には一酸化炭素2気圧下ならびに25℃における反応の結果を示した。

表に明らかなように一酸化炭素圧を2気圧に増大すると一酸化炭素吸収量は1気圧の場合に比べて増大した。一酸化炭素吸収の速さは両者の場合ほとんど変わらなかった。一酸化炭素圧が2気圧の場合にも、0℃では分枝構造のメチルマロン酸ジエチルが97%の割合で得られ、25℃では逆にコハク酸ジエチルが主に生成された。

Heck と Breslow⁵⁾ はコバルトヒドロカルボニルとオレフィンとの反応において窒素雰囲気下でカルボニル化反応が促進されると述べており、このことから次の平衡を仮定した。



すなわちコバルトヒドロトリカルボニルはテトラカルボニルより活性であるとし、窒素雰囲気下

では平衡がトリカルボニル側にかたよるためにカルボニル化反応が促進されると説明している。

しかしながら、アクリル酸エチルの場合、一酸化炭素圧を2気圧にしてもガス吸収の速さは1気圧の場合と変わらず、上記の平衡式から予期される一酸化炭素圧による“*Inhibition*”の効果は認められない。

オレフィンのオキソ反応におけるヒドロホルミル化速度は一酸化炭素分圧が 10 Kg/cm^2 で最大になり、これ以上分圧を大きくすると速度が小さくなることが認められている。¹⁰⁻¹²⁾ Heckらの上述の仮説はこの事実を説明する意図で提案された。しかし、この仮説によつては一酸化炭素分圧が約 10 Kg/cm^2 でヒドロホルミル化速度が最大になることを説明できない。¹²⁾ 岩永らはシコバルトオクタカルボニルからコバルトヒドロテトラカルボニルの生成速度におよぼす一酸化炭素ならびに水素分圧の影響を検討した結果、コバルトヒドロテトラカルボニルの生成速度は水素分圧には比例して増大するが、一酸化炭素分圧には約 10 Kg/cm^2 の場合に最大になることを認め、この事実からオレフィンのヒドロホルミル化反応における律速段階はコバルトヒドロテトラカルボニルの生成速度であると推定している。これらの結果から、Heckらの上述の仮説は誤っていると考えられる。

(3) 反応温度転換の影響——アシルコバルトカルボニルの異性化反応

第2章においてアシルコバルトカルボニルが比較的容易に異性化することを明らかにした。前節に述べたようにアクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応において、反応温度、反応雰囲気は生成物組成に著しい影響をおよぼしたが、この際生成されるアシルコバルトカルボニルが異性化することが考えられる。この点を明らかにするために、反応途中に反応温度を逐次的に変換して生成物組成におよぼす影響を検討した。実験結果を表3-3、図3-2に示した。

実験14のように一酸化炭素雰囲気下の反応の場合、反応温度を 25°C から -10°C に変えても生成物組成は 25°C の場合と変わらなかった。しかしながら、逆に -10°C から 25°C に変換すると生成物の組成は著しく変化した(実験15)。まず初めに -10°C で反応を行ない、約 0.6 mol の一酸化炭素を吸収させた。これは実験4を再現したものでこの場合の生成物はほとんど分枝構造である。この反応系の温度を 25°C に上げると再び約 0.4 mol の一酸化炭素が60分ほどの間に吸収され(図3-2)、主生成物として97%の割合でコハク酸ジエチルが得られた。この事実は -10°C で生成された分枝構造のアシルコバルトカルボニルが 25°C になると次式のように直鎖構造のものに異性化したことを示している。

表 3-3 アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応 — 反応
温度転換の影響

| 実験 番号 | 反 応 条 件 *1 | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. HCo (CO) ₄ | 生 成 物 *2 | |
|----------|----------------|------------|-------------|--|--|--|
| | 雰囲気 | 温 度 °C | 時 間 min. | | エステル 収量 mol./ mol. HCo (CO) ₄ | 分枝構 造エス テル ×10 ² 全エス テル |
| *3 14 | CO | 25~-10 | 120~150 | 0.34 | 0.29 | 3 |
| 15 | CO | -10~25 | 220~60 | 0.58+0.42 ^{*4} | 0.65 | 3 |
| 16 | CO | -10~25~-10 | 120~60~120 | 0.43+0.43 | 0.29 | 5 |
| 17 | CO | -10~25 | 180~60 | 0.48+0.52 | 0.58 | 3 |
| 18 | CO | -10~15 | 180~160 | 0.53-0.16+0.35 ^{*5} | 0.39 | 35 |
| *6 19 | CO (2 atm) | 0~25 | 180~120 | 0.55 | 0.70 | 40 |
| 20 | CO | 25 | 10 | 0.40 | 0.30 | 23 |
| 21 | CO | 0 | 300 | 0.50 | 0.57 | 90 |
| 22 | CO | 0 | 900 | 0.46 | 0.44 | 55 |
| 23 | N ₂ | 0 | 10 | — | 0.22 | 76 |
| 24 | N ₂ | 0 | 240 | — | 0.15 | 14 |

*1 アクリル酸エチル 10 mol./mol. HCo (CO)₄

*2 コハク酸ジエチルならびにメチルマロン酸ジエチル (分枝構造エステル)。

*3 25°Cで120分間反応した後、-10°Cで150分間反応を続けた。

*4 25°Cに変換した際に吸収された。

*5 15°Cに変換した際にまずガスの発生が認められた。

*6 CO圧, 2 atm.

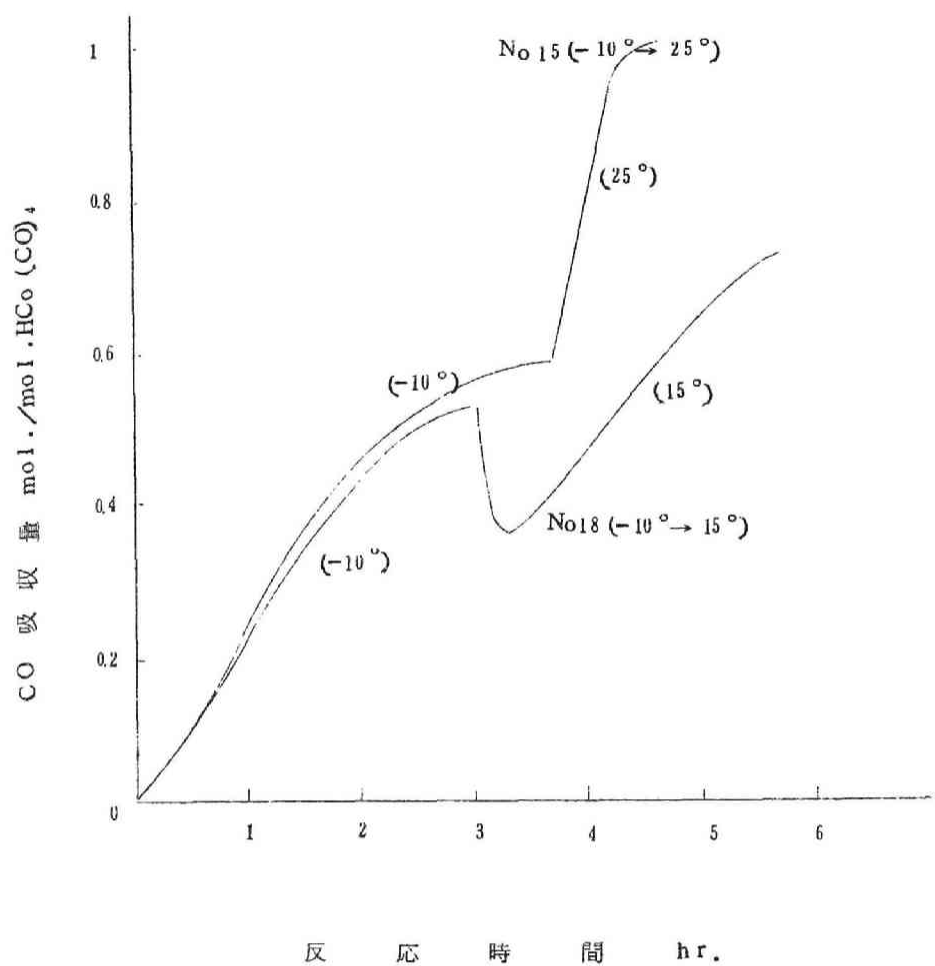
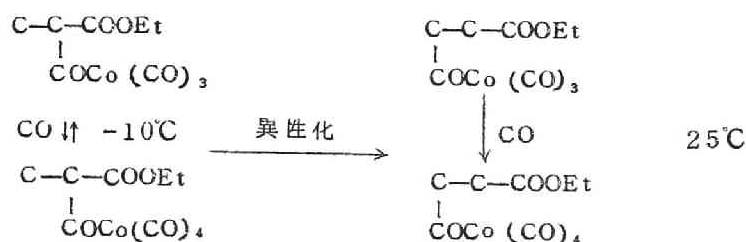


図 3-2 一酸化炭素吸収曲線

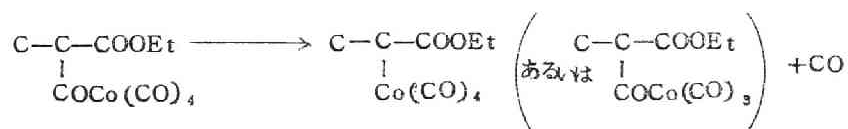
アクリル酸エチルと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応における
反応温度転換の影響

15, 18 : 実験番号 (表 3-3 と共通)

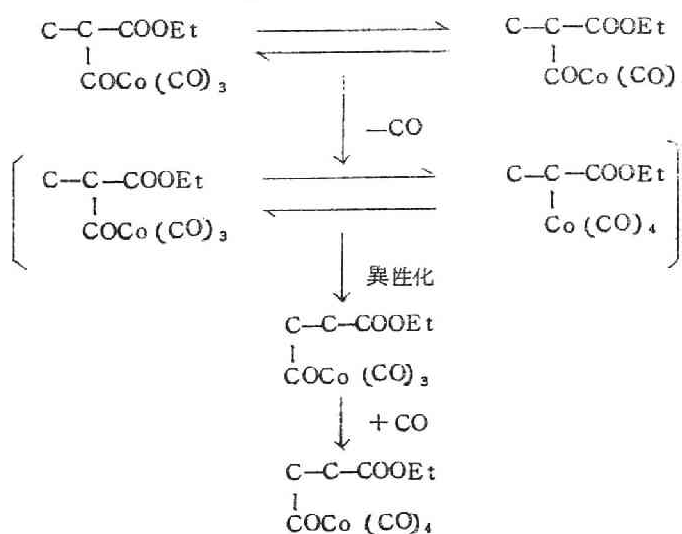


反応第2段階すなわち25℃において一酸化炭素の吸収が起こるのは異性化によって生じた直鎖構造のアシルコバルトトリカルボニルがテトラカルボニルに変わるためと解される。しかしこの逆の異性化はきわめて起こりにくいと解される。

反応温度を一10℃から15℃に変換した場合には、(実験18) 図3-2に明らかなようにまずガスが発生が認められ、次にガス吸収が起こった。この場合にもコハク酸ジエチルが主に得られたが、メチルマロン酸ジエチルも35%の割合で得られている。この事実から、15℃でも上記の異性化反応が同様に起こるが、25℃に比べてかなり遅いことがわかる。15℃における最初のガス発生は、第2章においても指摘したごとく次のような変化によるものと考えられる。



25℃の場合にこのようなガス発生が認められないのは、ガス吸収が発生よりも速く起こるためと解される。したがって、異性化反応の過程は次のようなものと考えられる。



異性化反応が起こるのはアシルコバルトトリカルボニルまたはアルキルコバルトカルボニルの段階であると思われる。

上記のアシルコバルトカルボニルの分枝構造から直鎖構造への異性化反応はトルエン溶媒*中25℃において、60分以内に完了し、ほぼ100%直鎖構造のものを与えた(実験15)。一方、第2章に述べたようにブチリルコバルトカルボニルは非極性溶媒であるベンゼン中では異性化しないことが認められている。また極性溶媒であるエーテル、酢酸エチルならびにジオキサン中でもブチリルコバルトカルボニルの異性化する速さは上記の場合に比べると小さい。これらの事実から上記の分枝構造のアシルコバルトカルボニルの異性化反応はエステル基によって著しく促進されているといえる。

実験20におけるように25℃の反応の場合にも、僅か10分で反応を中止するとかなりの量のメチルマロン酸ジエチルが得られた。この事実は25℃においてもまず分枝構造のアシルコバルトカルボニルが生成されてそれがすみやかに直鎖構造のものに異性化していることを示すものと考えられる。かような異性化反応は反応温度が高くなるとさらに容易に起こると思われる。オキソ反応条件下における生成物の組成もこの種の異性化反応によっても影響されていると推定される。この問題については第4章において詳述する。

一酸化炭素圧が2気圧の場合にも、反応温度を0℃から25℃に転換すると(実験19)、上記の異性化反応が起こったが、なお40%の割合でメチルマロン酸ジエチルが得られた。すなわち、一酸化炭素圧が増大すると異性化速度は減少する。この事実は前述した異性化の機構を支持するものである。

なお、一酸化炭素常圧下、0℃においても、上記の異性化反応は起こったが、その速度はきわめて小さく、実験22にみられるように、15時間後にコハク酸ジエチルの割合はようやく45%に達した。

一方、窒素雰囲気下、0℃の場合にも、10分で反応を中止すると(実験23)、メチルマロン酸ジエチルが76%もの割合で得られたが、4時間後には14%に減少した(実験24)。これらの結果は、窒素雰囲気下の反応においても、まずアクリル酸エチルのα位置の炭素原子が選択的にカルボニル化されること、また異性化反応が一酸化炭素雰囲気下の場合よりも速いことなどを示唆している。

* 正確にはトルエン50mlの他に未反応のアクリル酸エチル4mlが含まれている。

(4) 反応雰囲気転換の影響

前節に明らかに示したように、コバルトヒドロカルボニルとアクリル酸エチルとの反応において、用いたいずれの反応条件下においてもまず α 炭素がカルボニル化された分枝構造のアシルコバルトカルボニルが選択的に生成されるが、このものは比較的容易に直鎖構造のものに異性化した。この際一酸化炭素圧が高いと異性化が抑制されることが認められた。本節では、これに関連して、上記の異性化反応に対する一酸化炭素圧の影響をさらに明確にするために、反応中に反応雰囲気（窒素あるいは一酸化炭素）を逐次変換してその影響を検討した。実験結果を表3-4、図3-3に示した。実験はすべて0°Cで行なった。

表3-4 アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
反応雰囲気転換の影響

| 実験番号 | 反 応 条 件 ^{*1} | | 一酸化炭素 吸 収 量 mol./mol.HCo(CO) ₄ | 生 成 物 ^{*2} | |
|------------------|-----------------------|-------------|---|---|---|
| | 雰 囲 気 | 時 間 min. | | エステル収量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 分枝構造 エステル 全エステル ×10 ² |
| ^{*3} 25 | CO-N ₂ | 120~60 | 0.44-0.20 ^{*5} | 0.59 | 82 |
| 26 | CO-N ₂ | 120~180 | 0.52-0.22+0.20 | 0.31 | 52 |
| 27 | CO-N ₂ | 120~300 | 0.45-0.20+0.20 | 0.34 | 25 |
| ^{*4} 28 | CO-N ₂ -CO | 120~60~120 | 0.47-0.25+0.30 | 0.4 | 75 |
| 29 | CO-N ₂ -CO | 15~30~120 | 0.14-0.07+0.36 | 0.32 | 70 |
| 30 | CO-N ₂ -CO | 15~120~60 | 0.14-0.05+0.18 | 0.13 | 30 |
| 31 | CO-N ₂ -CO | 30~30~135 | 0.26-0.07+0.34 | 0.38 | 80 |
| 32 | CO-N ₂ -CO | 30~120~80 | 0.26-0.07+0.23 | 0.27 | 25 |

*1 アクリル酸エチル 10 mol./mol. HCo(CO)₄, 0°C.

*2 コハク酸ジエチルならびにメチルマロン酸ジエチル.

*3 CO雰囲気では120分間反応した後、雰囲気をN₂に転換し60分間反応した。

*4 CO雰囲気（120分間）からN₂雰囲気（60分間）、さらにCO雰囲気（120分間）に転換した。

*5 負の値はガス発生を示す。

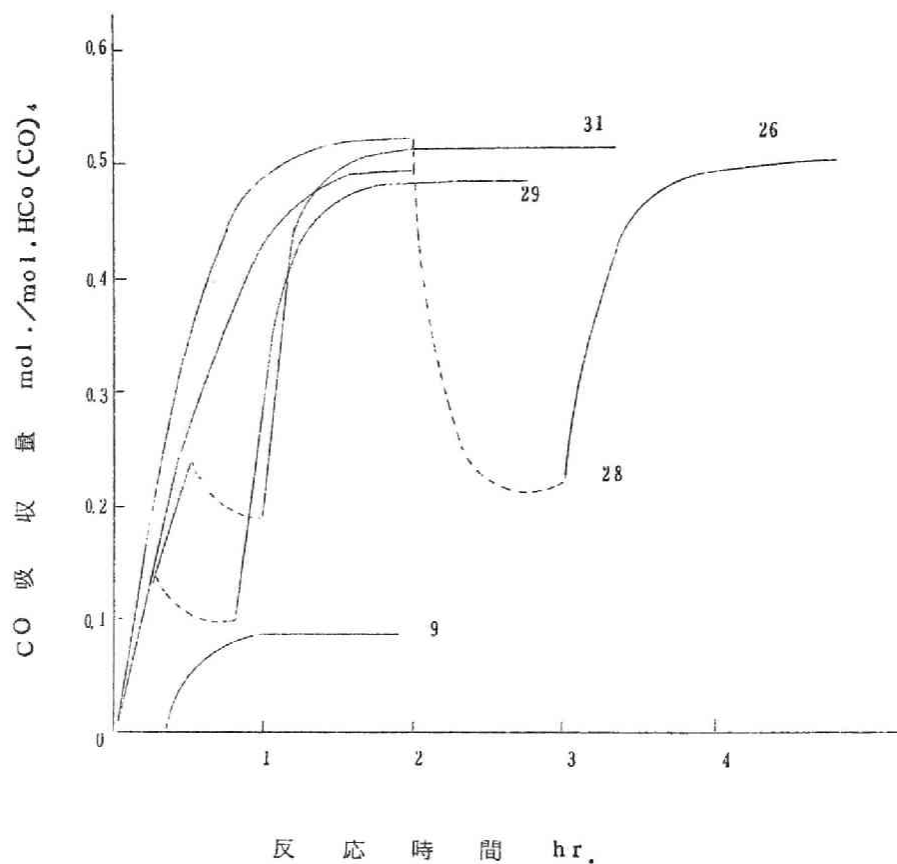


図3-3 — 酸化炭素吸収曲線 —

アクリル酸エチルと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応における反応
雰囲気転換の影響

曲線番号：実験番号（表3-4と共通）

----- N_2 雰囲気

————— CO 雰囲気

実験25-27にみられるように、一酸化炭素雰囲気下で反応を始め、ガス吸収が停止した後(120分)、反応雰囲気を窒素に変えるとすずガスが発生され、ついで吸収されるのが認められた。この際、異性化によって得られるコハク酸ジエチルの割合は窒素雰囲気下の反応時間が長くなるにつれて増大し、3時間では約50%また5時間では約75%にも達した。一方、一酸化炭素雰囲気下では15時間後においても、コハク酸ジエチルの割合は約45%であるに過ぎない(表3-4、実験22)。これらの結果は上述の異性化反応は窒素雰囲気下の方が一酸化炭素雰囲気下よりもきわめて速く起こることを示している。おそらく窒素雰囲気の場合の異性化速度は一酸化炭素の場合に比べると4~5倍以上も大きいと推定される。これらの事実は前節に述べた異性化の機構を支持するものである。

また、実験28-32のように、反応雰囲気を一酸化炭素→窒素→一酸化炭素の順序で3段に変換した場合にも、コハク酸ジエチルの割合は一酸化炭素雰囲気下一段の反応の場合よりも増大した。しかし、図3-3に示されるように第3段の一酸化炭素雰囲気下でもガス吸収が容易に起こり、第1段ならびに第3段における吸収量の合計は一酸化炭素雰囲気下一段の反応の場合の吸収量とほとんど変わらない。一方、前節に述べたように反応を窒素→一酸化炭素雰囲気の順序で2段に行なった場合には、一酸化炭素吸収量は著しく減少した。これらの事実から初めに窒素雰囲気下で反応を行なう場合には、コバルトヒドロカルボニルはアシルコバルトカルボニルの生成以外の反応のために消費されているものと思われる。

(5) まとめ

以上、コバルトヒドロカルボニルとアクリル酸エチルとの反応において、直鎖ならびに分枝構造の2種のアシルコバルトカルボニルが生成されるが、両者の割合は反応条件によって著しく異なることを明らかにした。さらに、反応に際しては、まず分枝構造のアシルコバルトカルボニルが選択的に生成されており、直鎖構造のアシルコバルトカルボニルは分枝構造のものの異性化によって得られることを明らかにした。なお、分枝構造のものから直鎖構造への異性化反応は反応温度が高くなるほど起こりやすいが、一酸化炭素圧が増大するほど起こりにくいものと推定される。

これに関連して、通常のおキソ反応条件下においても上述のような異性化反応が生じ、それが生成物組成に影響していると推察される。アクリル酸エチルのオキソ反応の場合には、上記の

* 一酸化炭素の吸収が終了する以前に第2段の窒素雰囲気に変換した。

結果に基づくと反応温度、一酸化炭素分圧によって生成物組成が異なることが予想される。すなわち、反応温度が高いほど、一酸化炭素分圧が小さいほど直鎖構造の生成物の割合が多くなると推定される。この点に関しては第4章において詳述する。

3.3 n-ブチルビニルエーテルとコバルトヒドロカルボニルとの反応

前節に述べたアクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応においてエステル基は炭素-炭素二重結合に対するコバルトヒドロカルボニルの付加の方向に影響を与えることまたアレルコバルトカルボニルの異性化反応にも著しい影響を与えていることが認められた。これに関連して、コバルトヒドロカルボニルとn-ブチルビニルエーテルとの反応について反応温度、反応雰囲気の影響を検討した。実験結果を表3-5、ならびに図3-4に示した。なお、反応はすべ

表3-5 n-ブチルビニルエーテルとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験番号 | 反応条件*1 | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 生成物*2 | |
|----------|----------------|---------|------------|--|------------------------------------|--|
| | 雰囲気 | 温度 ℃ | 時間 min. | | mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 分枝構造 エステル 全エステル × 10 ² |
| 41 | CO | 25 | 120 | 0.36 | 0.25 | 3 |
| 42 | CO | 0 | 120 | 0.73 | 0.36 | 75 |
| 43 | CO | -20 | 120 | 1.00 | 0.60 | 97 |
| 44 | CO | -30 | 120 | 0.96 | 0.63 | 97 |
| 45 | N ₂ | 0 | 120 | — | 0.28 | 13 |
| *3 46 | CO | -20~25 | 120~120 | 0.99~0.32 | 0.29 | 20 |

*1 n-ブチルビニルエーテル 2.0 mol./mol. HCo(CO)₄

*2 α-n-ブトキシプロピオン酸エチル (分枝構造エステル) ならびに β-n-ブトキシプロピオン酸エチル

*3 反応温度を-20℃ (120分間) から25℃ (120分間) に転換した。

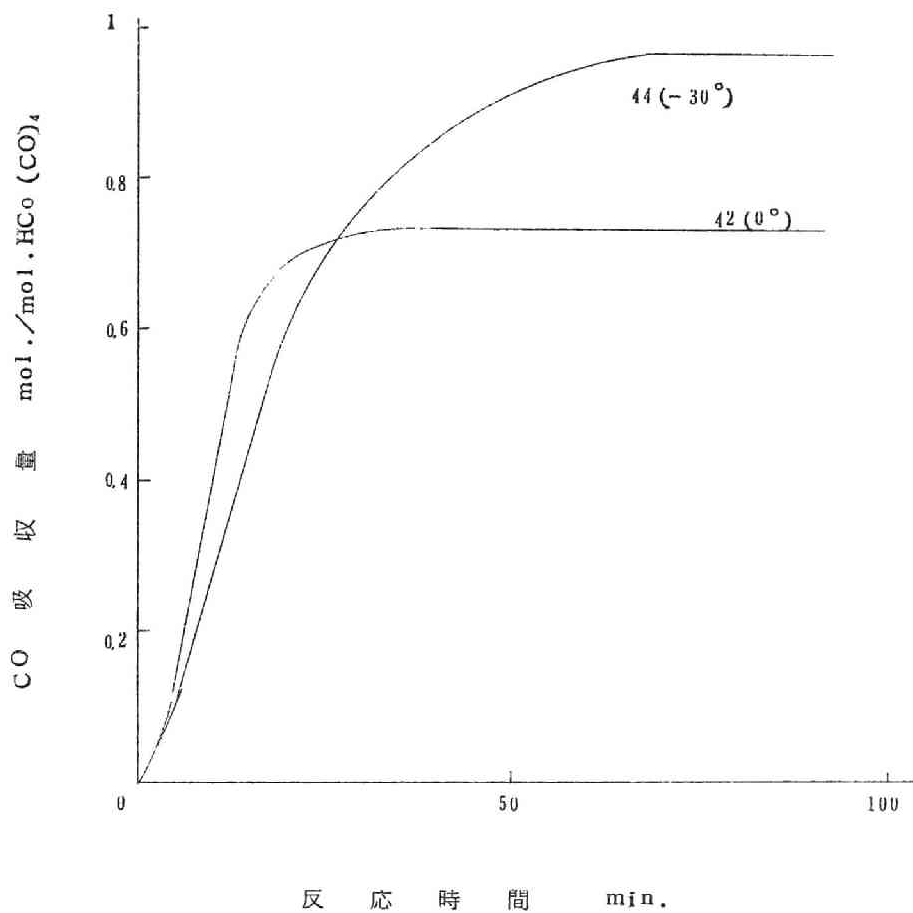


図3-4 一酸化炭素吸収曲線 —

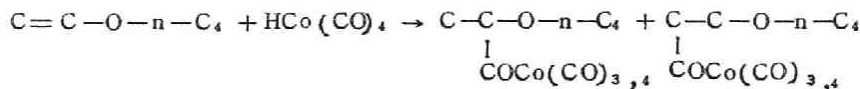
n-ブチルビニルエーテルとHCo(CO)₄との反応

42, 44 : 実験番号 (表3-6)

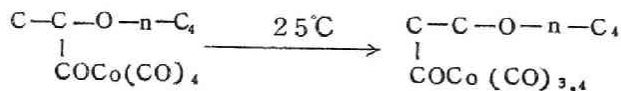
てトルエン溶媒中で、*n*-ブチルビニルエーテルのモル比2.0と一定にして、他は前節と同様に行なった。また反応終了後、反応系にヨウ素・エチルアルコールを加え、生成したアシルコバルトカルボニルは対応するカルボン酸エチルエステルに変換して定量した。

図3-4から、一酸化炭素雰囲気の場合*n*-ブチルビニルエーテルはコバルトヒドロカルボニルとアクリル酸エチルの場合よりもさらに容易に反応することがわかる。すなわち、-30°Cの低温においても、一酸化炭素の吸収は60分間以内に終了し、その吸収量は丁度約1 mol.に達した。しかし、反応温度が0、(25°C)と上昇するにつれて吸収量は減少した。

表3-5の結果は、この反応においてもα-ブトキシプロピオン酸エチルあるいはβ-ブトキシプロピオン酸エチルが比較的好収率で得られることを示し、この結果から次の反応が主に起っていることがわかる。

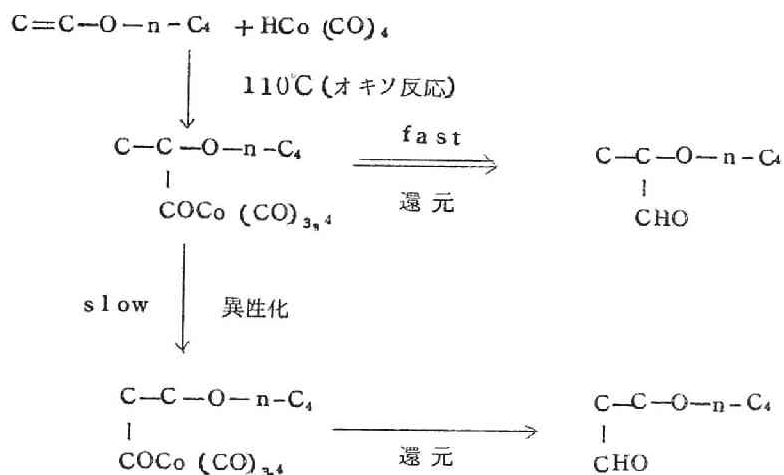


この場合にも、生成物の組成は反応温度、反応雰囲気によって著しく異なった。一酸化炭素雰囲気の場合、低温(0~30°C)では、分枝構造のα-ブトキシプロピオン酸エチルが75~97%の割合で得られたのに対して、25°Cでは逆に直鎖構造のβ-ブトキシプロピオン酸エチルが97%の割合で得られている。また、窒素雰囲気下の場合には、0°Cでも直鎖構造のものが主に得られた。これらの結果は前節に述べたアクリル酸エチルの場合とほとんど同じである。すなわち*n*-ブトキシ基とエステル基は反応に対して同じような影響を与えていると考えられる。さらに、実験46のように一酸化炭素雰囲気下、-20°Cで反応終了後、反応系の温度を25°Cに変換すると、直鎖構造のβ-ブトキシプロピオン酸エチルの割合が著しく増大し、この場合にも次の異性化反応が容易に起こることがわかる。



これらの結果から*n*-ブチルビニルエーテルの場合にも反応の機構はアクリル酸エチルの場合と同様であると解される。すなわち、上記のいずれの反応条件下においても、*n*-ブチルビニルエーテルのα-炭素原子が選択的にカルボニル化されてまず分枝構造のアシルコバルトカルボニルが生成され、次にこのものが異性化して直鎖構造のアシルコバルトカルボニルが生成されることが考えられる。

一方、 n -ブチルビニルエーテルのオキシ反応において分枝構造の α -ブトキシプロピオンアルデヒドが主に得られているが⁵⁾、この事実は上記の結果を基にすると次のように解される。



まず第一に生成される分枝構造の α -ブトキシプロピオンルコバルトカルボニルは直鎖構造へ異性化するよりも速く還元されて、 α -ブトキシプロピオンアルデヒドが主に得られると考えられる。しかし、アクリル酸エチルのオキシ反応の場合には、分枝構造のアシルコバルトカルボニルはまず直鎖構造のものに異性化した後、還元されるので、直鎖構造のアルデヒドが主に得られると考えられる。

3.4 スチレンとコバルトヒドロカルボニルとの反応

前節におけるアクリル酸エチルならびに n -ブチルビニルエーテルに関連して、スチレンとコバルトヒドロカルボニルとの反応に関しても生成物組成におよぼす反応条件の影響を検討した。実験結果を表3-6ならびに図3-5に示した。反応はすべてトルエン溶媒中で、スチレンのモル比10とし、他は前節のアクリル酸エチルの場合と同様に行なった。

図3-5から明かなように、一酸化炭素雰囲気の場合、スチレンとコバルトヒドロカルボニルは比較的容易に反応して、一酸化炭素の吸収が起こった。しかしガスの吸収量は反応温度が $-20 \sim -25^\circ\text{C}$ のいずれの場合にも 0.6 mol 以下であった。

表3-6の結果からこの反応の場合にも、 α -フェニルプロピオン酸エチルならびにヒドロ桂皮酸エチルが比較的好収率で得られ、次の反応が主に起こることがわかる。

表3-6 スチレンとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件 * ¹ | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 生 成 物 * ² | | |
|----------------------|------------------------|----------|-------------|--|--|------|-------------------------------------|
| | 雰囲気 | 温 度 ℃ | 時 間 min. | | エチルベンゼン mol./mol.HCo(CO) ₄ | エステル | 分枝構造 エステル 全エステル $\times 10^2$ |
| 33 | CO | 25 | 120 | 0.43 | 0.2 | 0.25 | 30 |
| 34 | CO | 20 | 180 | 0.43 | 0.2 | 0.25 | 40 |
| 35 | CO | 0 | 120 | 0.56 | 0.2 | 0.38 | 96 |
| 36 | CO | -10 | 300 | 0.51 | 0.2 | 0.38 | 97 |
| 37 | CO | -20 | 340 | 0.52 | 0.2 | 0.35 | 97 |
| 38 | N ₂ | 0 | 120 | — | 0.2 | 0.25 | 55 |
| * ³ 39 | CO | 0~25 | 120~200 | 0.48 | 0.2 | 0.25 | 40 |
| 40 | CO | -10~20 | 240~90 | 0.51 | 0.2 | 0.31 | 70 |

* 1 スチレン 10 mol./mol HCo(CO)₄

* 2 α-フェニルプロピオン酸エチル (分枝構造エステル) ならびにヒドロ
桂皮酸エチル。

* 3 反応温度を0℃ (120分間) から25℃ (200分間) に転換した。

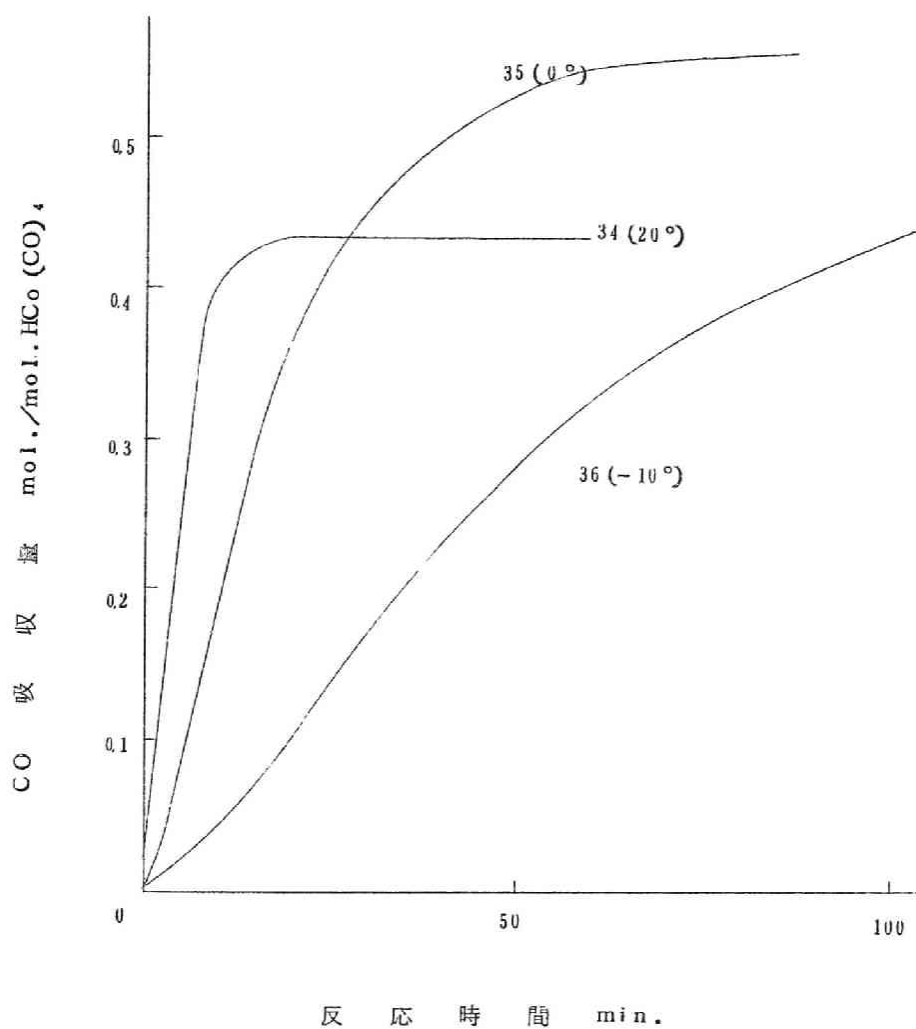
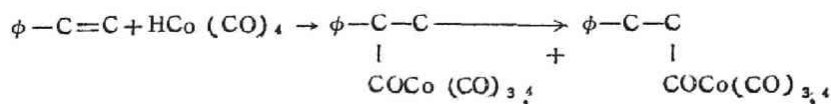


図3-5 — 酸化炭素吸収曲線 —

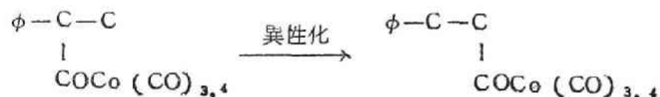
スチレンと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応

34-36 : 実験番号 (表3-5)



しかし、上記エステル他にエチルベンゼンも得られており、スチレンが水素添加されることを示している。

なお、エステルの中の分枝、直鎖構造の割合は反応条件によって異なっているが、前節のアクリル酸エチルの場合とほとんど同様の結果が得られた。たとえば、一酸化炭素雰囲気下、低温（0～20℃）では、分枝構造のα-フェニルプロピオン酸エチル、高温（20、25℃）では直鎖構造のヒドロ桂皮酸エチルが主に得られた。また、0℃（-10℃）で反応が終了した後、反応系の温度を25℃（20℃）に上げると直鎖構造のエステルの割合が増大し、次の異性化反応が起こることがわかる。



しかし、実験39にみられるようにこの際25℃で200分間反応を続けても、なお40%の割合で分枝構造のエステルが得られており、アクリル酸エチルの場合には25℃で60分間以内にはほとんど直鎖構造側に異性化したのに比べると、スチレンの場合の異性化反応は比較的遅いことがわかる。

以上の結果を基にするとスチレンの場合にもカルボニル化反応はアクリル酸エチル、n-ブチルビニルの場合と同様に進行するものと考えられる。すなわち、スチレンのα炭素がカルボニル化されて分枝構造のアシルコバルトカルボニルが生成され、次にこのものが異性化して直鎖構造のアシルコバルトカルボニルが生成すると推定される。

3.5 1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルとの反応

前節（3.2、3、4）の結果によると、コバルトヒドロカルボニルがオレフィンの二重結合に付加するときの付加の方向すなわちカルボニル化の方向は二重結合に隣接しているエステル基、ブトキシ基ならびにフェニル基などの各種官能基によって影響されることが明白である。これに関連して、単純オレフィンである1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルとの反応について反

応条件の影響を検討した。

(1) 反応温度の影響

まず、反応温度の影響を検討した。実験結果を表3-7、図3-6に示した。なお、反応はトルエン溶媒中で、1-ペンテンのモル比10とし、アクリル酸エチルの場合(3.2)と同様に行

表3-7 1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件 *1 | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. - HCo(CO) ₄ | 生 成 物 *2 | |
|----------|----------------|----------|-------------|---|--|---------------------------------|
| | 雰囲気 | 温 度 ℃ | 時 間 min. | | エステル収率 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 分枝構造エステル 全エステル $\times 10^2$ |
| 47 | CO | 25 | 120 | 0.26 | 0.1 | — |
| 48 | CO | 15 | 180 | 0.70 | 0.45 | 25 |
| 49 | CO | 0 | 420 | 0.54 | 0.35 | 25 |
| 50 | CO | -10 | 960 | 0.44 | 0.33 | 30 |
| 51 | N ₂ | 0 | 5 | — | 0.03 | — |
| 52 | N ₂ | 0 | 30 | — | 0.03 | — |
| 53 | N ₂ | 0 | 180 | — | 0.03 | — |
| 54 | N ₂ | 0 | 780 | — | 0.06 | — |

*1 1-ペンテン 10 mol./mol. HCo(CO)₄ , トルエン溶媒。

*2 カプロン酸エチルならびに1-メチル吉草酸エチル (分枝構造エステル)

なった。生成物の分析は第2章(2.4)と同様に行なった。

図3-6にみられるように、1-ペンテンは比較的反応性にとほしく、一酸化炭素雰囲気下、0℃では7時間を経てもガス吸収量は0.6 mol.に達せず、なお吸収が続いている。

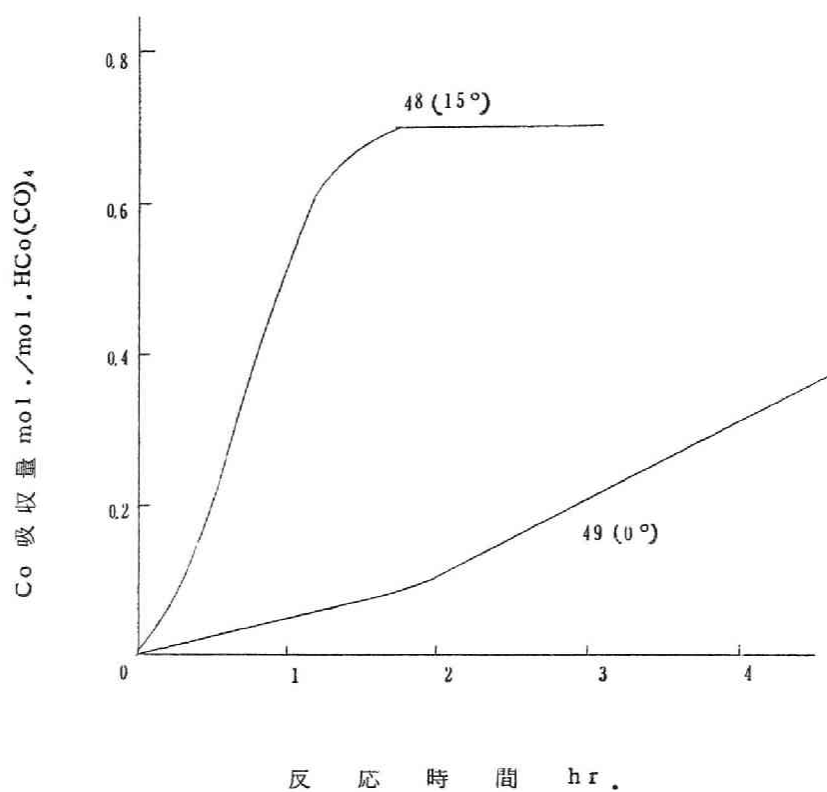
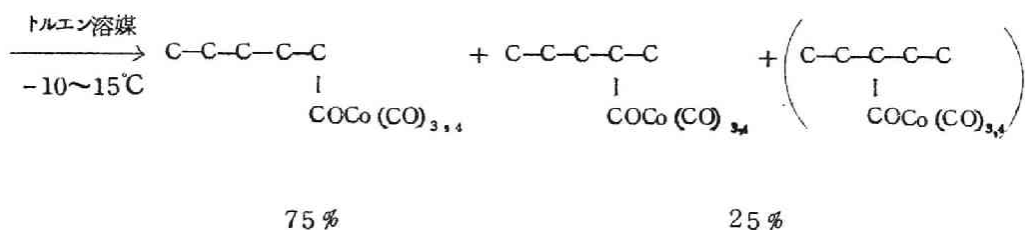
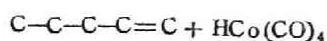


図3-6 一酸化炭素吸収曲線

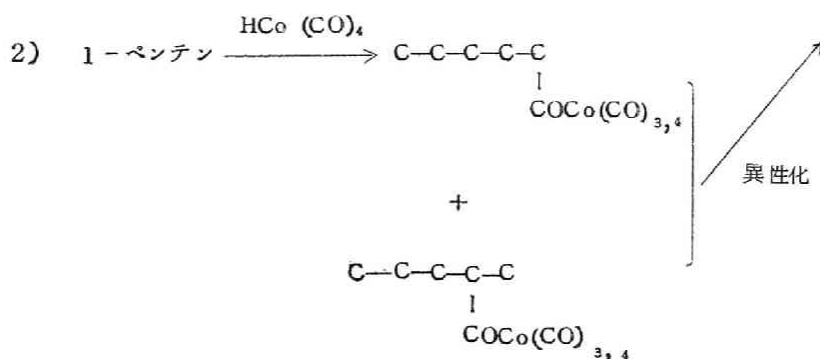
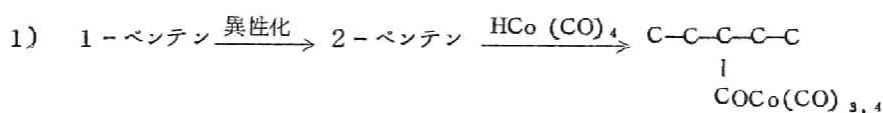
1-ペンテンと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応

48, 49 : 実験番号 (表3-7)

表7の結果から、この反応においても直鎖ならびに分枝構造のエステルが主に得られることがわかる。この場合、エステルの組成は反応温度が $-10 \sim -15^{\circ}\text{C}$ の範囲ではほとんど一定であり、直鎖構造のカブロン酸エチルが約75%の割合で得られた。なお、分枝構造のエステルとしては1-メチル吉草酸エチルならびに1-エチル酪酸エチルの2種類があって、ガスクロマトグラフではこの両者を分離できなかったが、この場合には、1-メチル吉草酸エチルが主に生成されていると推定された*。この結果から次の反応が起こっていることがわかる。



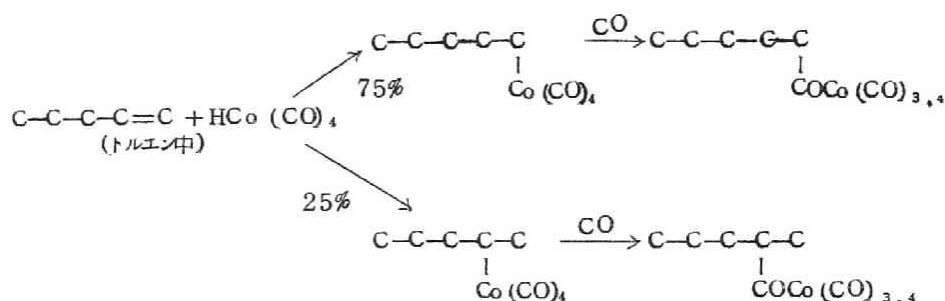
* 1-ペンテンから1-エチル酪酸エチルが生成するには次の二つの経路が考えられる。



後に述べるように現条件下では2)の異性化は生じない。また、2-ペンテンの反応性は1-ペンテンに比して数分の一であることが知られている³⁾。したがって、1-エチル酪酸エチルは比較的生成しにくい。

第2章において、ブチリルコバルトカルボニルは非極性溶媒であるベンゼン中では異性化しないことが認められている。この結果に基づくと、トルエン溶媒中における反応において1-ペンテンから得られたカプロイルコバルトカルボニルならびに1-メチルパレエリルコバルトカルボニルはこの条件下では異性化しないと考えられる。したがって、これらのアシルコバルトカルボニルはおたがいの異性化反応によって生成されたものではなく、直接1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルとの反応から生成されると推定される。

以上の結果に基づきこの場合反応は次のように進行するものと思われる。



すなわち、1-ペンテンの場合、トルエン溶媒中の反応では生成物の組成は二重結合に対するコバルトヒドロカルボニルの付加反応の方向によって決まり、異性化反応によっては影響されないものと考えられる。

なお、窒素雰囲気下の反応の場合にはエステルの収量が少なかった。たとえば0℃、13時間で僅か0.03molのエステルが得られたに過ぎない。

(2) 溶媒の影響

第2章において、アシルコバルトカルボニルの異性化反応は溶媒によって著しく影響されることを明らかにした。例えば、ブチリルコバルトカルボニルは極性溶媒中では異性化するが非極性溶媒中では異性化しない。したがって、これらの結果によれば、1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルの反応の場合にも極性溶媒中ではこの種の異性化反応が生起するものと推察される。この点からも、生成物組成は溶媒によって影響されるものと考えられるので、本節においては、1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルの反応において、トルエンと各種有機化合物の混合溶媒(1:1体積比)を使用し、その影響を検討した。なお、第6章に明らかにするようにオレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応は各種有機化合物を少量添加することによって

著しく促進されるが、本節では、オレフィンの場合についてこの点をも併せて検討した。実験結果を表3-8ならびに図3-7に示した。なお、反応はすべて一酸化炭素常圧下、10℃で4時間行なった。

表3-8 1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルとの反応 ^{*1}

— 溶媒の影響

| 実験番号 | 溶媒 トルエン-有機化合物系 (1:1体積比) | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 生成物 ^{*2} | |
|------|-------------------------------|--|--|---------------------------------|
| | | | エステル収率 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 分枝構造エステル 全エステル $\times 10^2$ |
| | | | | |
| 61 | トルエン | 0.53 | 0.45 | 25 |
| 62 | エチルエーテル | 0.53 | 0.5 | 24 |
| 63 | 酢酸エチル | 0.55 | 0.4 | 28 |
| 64 | ジオキサン | 0.53 | 0.4 | 28 |
| 65 | テトラヒドロフラン | 0.51 | 0.45 | 39 |
| 66 | アセトン | 0.50 | 0.4 | 50 |
| 67 | エチルアルコール | -0.1 ^{*3} | 0.15 | 66 |
| 68 | アセトニトリル | -1.2 ^{*3} | 0.15 | 45 |

*1 1-ペンテン 10 mol./mol.HCo(CO)₄ , 10℃、4時間。

*2 カブロン酸エチルならびに1-メチル吉草酸エチル(分枝構造エステル)

*3 ガスの発生を示す。

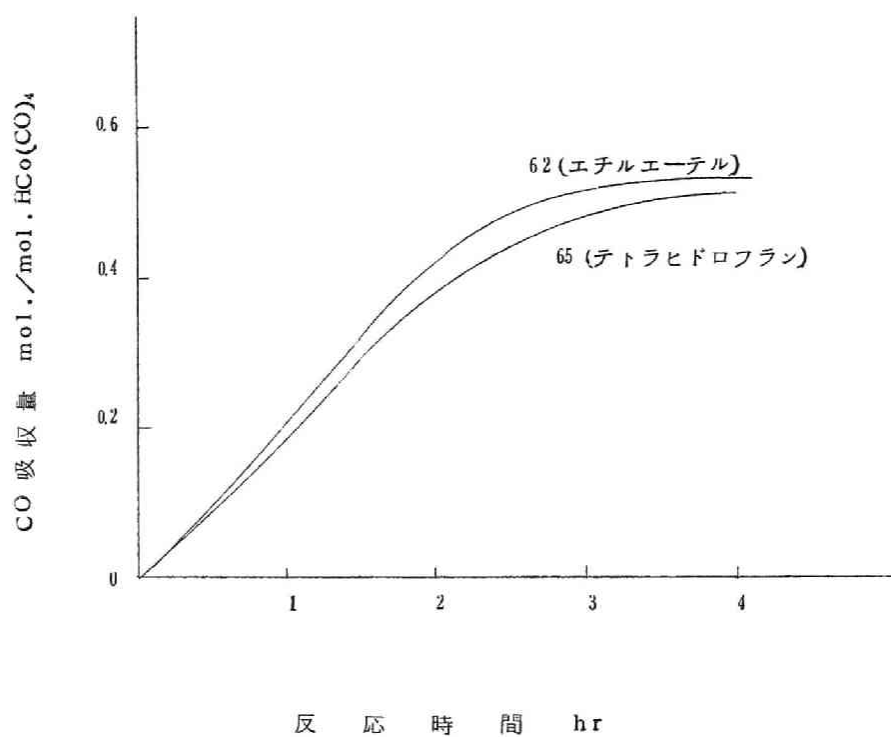


図3-7 — 酸化炭素吸収曲線 —

1-ペンテンと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応

62, 65 : 実験番号 (表3-8)

表ならびに図の結果から、1-ペンテンの反応の場合、エチルエーテル、酢酸エチル、ジオキサン、テトラヒドロフランならびにアセトン^{*}をトルエンに対してそれぞれ1:1（体積比）の割合にまで加えても、一酸化炭素吸収の速さはトルエン単独の場合とほとんど変わらないことがわかる。この結果から、オレフィンの場合には、これらの化合物は促進作用を持たないものと思われる。なお、エチルアルコールならびにアセトニトリルを加えた場合には、逆にガスの発生が認められた。

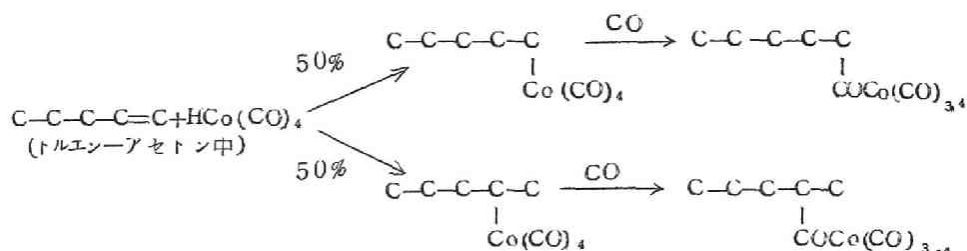
表に示したように、生成物としてカプロン酸エチルならびに1-メチル吉草酸エチルが得られた。これらエステル^{*}の割合はエチルエーテル、酢酸エチルならびにジオキサンを加えた場合には、トルエン溶媒の場合と変わらず、直鎖構造のカプロン酸エチルが約70%の割合^{**}で得られている（実験62-64）。しかし、テトラヒドロフランならびにアセトン^{*}を加えた場合には、分枝構造の1-メチル吉草酸エチルの割合が増大し、それぞれ約40、50%の割合で得られた（実験65、66）。また、エチルアルコールならびにアセトニトリルを加えた場合にも、1-メチル吉草酸エチルの割合が増大し、アセトニトリルの場合には約70%に達しているが、この両者の場合には生成物のエステルの収率が低下している（実験67、68）。アセトニトリルの場合に、1.2 mol. のガスの発生が認められたが、これはコバルトヒドロカルボニルの単なる分解によるものかあるいはコバルトに配位している一酸化炭素がアセトニトリルと置換したものかどうか明らかではない。

以上の結果から1-ペンテンとコバルトヒドロカルボニルの反応における生成物組成は溶媒によって影響されることがわかった。第2章の結果によると、アシルコバルトカルボニルの異性化反応は低温（0℃）では25℃の場合に比べて極めて遅く、また、極性-非極性混合溶媒中でも極性溶媒の場合に比べると一段と遅くなった。この点から考えると本項に用いられた1-ペンテンの反応条件下（トルエンとの混合溶媒、10℃、4時間）では、生成されるカプロイルコバルトカルボニあるいは1-メチルバレエリルコバルトカルボニルの異性化反応は比較的困難である

* これらの化合物はオレフィンオキシドの反応の場合、著しい促進作用を示した（第6章）。

**
$$\frac{\text{カプロン酸エチル} \times 100}{\text{カプロン酸エチル} + 1\text{-メチル吉草酸エチル}}$$

と推察される。したがって、溶媒によって生成物組成が異なっているのは二重結合に対するコバルトヒドロカルボニルの付加の方向が溶媒によって異なるためであると解される。例えば、トルエン—アセトン混合溶媒の場合には、反応は次のように進行しているものと考えられる。



トルエン溶媒の場合に比べると極性溶媒との混合溶媒中では、一般に1-オレフィンの2-位置の炭素のカルボニル化反応が増大するものと思われる。

3.6 各種オレフィンのコバルトヒドロカルボニルとの反応性

コバルトヒドロカルボニルとの反応における各種オレフィンの反応性を比較するために、前節において得られた一酸化炭素吸収曲線の代表的なものを一括して図3-8に示した。

これらの吸収曲線を基にすると、オレフィンの反応性は次の順序に減少する。

n-ブチルビニルエーテル、10^{*} > スチレン、20 > アクリル酸エチル、5 > 1-ペンテン、1
 これらの数値は1-ペンテンの場合を基準とした場合の各吸収曲線から求めた吸収速度の比を表わす。この結果から1-ペンテンに比べてアクリル酸エチル、スチレン、n-ブチルビニルエーテルはいずれも反応性が大きく、エステル基、フエール基ならびにブトキレ基は隣接する炭素—炭素二重結合の反応性を増大させる作用があることがわかる。

3.7 まとめ

オレフィンとコバルトヒドロカルボニルの反応における反応条件ならびにオレフィンの構造の影響を詳細に検討した。結果を要約すると次の通りである。

1) オレフィンとしてアクリル酸エチル、n-ブチルビニルエーテル、スチレンならびに1-ペンテンの場合について検討した。エステル基、ブトキレ基ならびにフエール基は隣接する二重

* 反応初期における一酸化炭素の吸収速度を比較した。

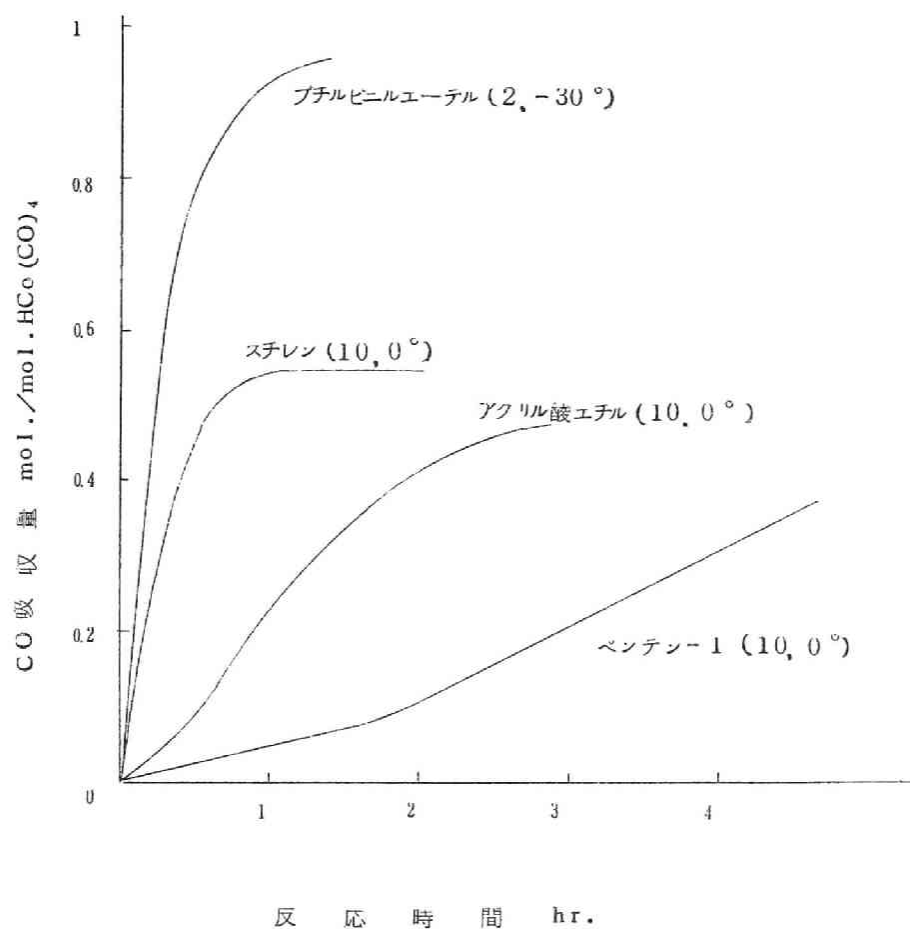
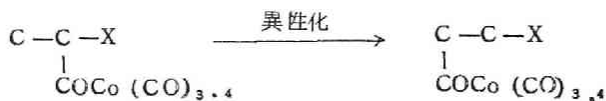
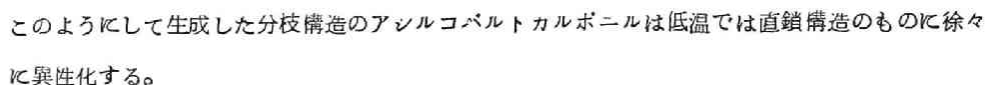


図 3-8 — 酸化炭素吸収曲線 —

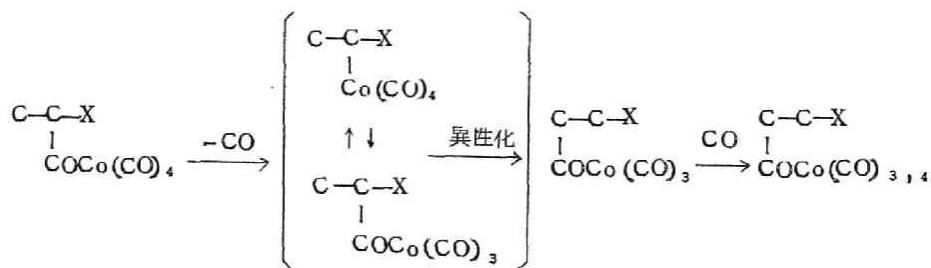
各種オレフィンと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応

(,) = オレフィン mol. / mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$, 反応温度

n-ブチルビニルエーテル, 10⁹>スチレン, 20>アクリル酸エチル, 5>ペンテン-1, 1。
数値は1-ペンテンの場合を基準とし、一酸化炭素吸収速度の比を表わす。

$$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{X} \xrightarrow{\text{H}^+} \overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{X} \longrightarrow \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{X} \xrightarrow{[\text{Co}(\text{CO})_4]^-} \text{C}-\underset{\text{Co}(\text{CO})_4}{\text{C}}-\text{C} \\ \longrightarrow \underset{\text{COC}_0(\text{CO})_3}{\text{C}-\underset{|}{\text{C}}-\text{X}} \xrightarrow{\text{CO}} \underset{\text{COC}_0(\text{CO})_{3,4}}{\text{C}-\underset{|}{\text{C}}-\text{X}} \end{array}$$


この異性化反応は高温（250°）あるいは窒素雰囲気下では容易にしかもほとんど定量的に進行し、直鎖構造のものばかりとなり、逆の異性化は生じしにくい。異性化は次の反応段階で生起していると考えられる。



一方、高温（25℃）あるいは窒素雰囲気下の反応では、 β -炭素がカルボニル化を受けて直鎖構造のアシルコバルトカルボニルを主に与えるが、これは、次の反応が逐次すみやかに生じたためであると考えられる。① α -炭素のカルボニル化反応、②アシルコバルトカルボニルの異性化反応。

したがって、アクリル酸エチル、*n*-ブチルビニルエーテルならびにスチレンの反応では、いずれの反応条件でも、まず α -炭素が選択的にカルボニル化を受けて分枝構造のアシルコバルトカルボニルを与え、直鎖構造のものは分枝構造のものの異性化によってのみ得られるものと推定される。

3) 1-ペンテンの反応の場合には、二重結合のいずれの側の炭素もカルボニル化を受け、トルエン溶媒中では約75%の直鎖構造と25%の分枝構造のアシルコバルトカルボニルを与える。この割合は反応温度を-10～25℃の範囲に変えても変化せず、アシルコバルトカルボニルは異性化しないと推定され、生成物の組成は、 $C=C$ 結合に対する $Co(CO)_4$ 基の付加の方向によってのみ決定されることが考えられる。

文 献

- 1) M.Orchin, L.Kirch & I.Goldfarb, J. Am. Chem. Soc., 78, 5450 (1956) .
- 2) P.Pino, R.Ercoli & F.Calderazzo, Chim. e Ind. (Milan) 37, 783 (1955) .
- 3) L.Kirch & M.Orchin, J. Am. Chem. Soc., 80, 4428 (1958) : 81, 3597 (1959) .
- 4) R.F.Heck & D.S.Breslow, Chem. & Ind., 1960, 467 : J. Am. Chem. Soc., 82, 4438 (1960) : *ibid.*, 83, 4023 (1961) : *ibid.*, 84, 2499 (1962) .
- 5) H.Adkins & G.Krsek, J. Am. Chem. Soc., 71, 3051 (1949) .
- 6) 岩永、森、吉田, 日本特許 8177 ; Chem. Abstracts, 52, 14661 (1958) .
- 7) I.Wender, J.Feldman, S.Metlin, B.H.Gwynn & M.Orchin, J. Am. Chem. Soc., 77, 5760 (1955) .

- 8) R.W.Goetz & M.Orchin, J.Org.Chem., 27, 3698 (1962) :
J.Am.Chem.Soc., 85, 2782 (1963) .
- 9) G.Natta, R.Ercoli, S.Castellano & F.H.Barbieri, J.Am.
Chem.Soc., 76, 4049 (1954) .
- 10) R.A.Martin, Chem. & Ind., 1954, 1536.
- 11) H.W.Sternberg, R.Markby & I.Wender, J.Am.Chem.Soc., 79,
6116 (1957) .
- 12) 岩永, 藤井, 若松, 吉田, 加藤, 工化誌, 63, 960 (1960) .

第4章 アクリル酸エチルのオキシ反応

4.1 まえがき

前章においては、アルカリコバルトカルボニルと有機ハロゲン化合物との反応，あるいはコバルトヒドロカルボニルとオレフィンとの反応により得られるアルキルまたはアシルコバルトカルボニルが比較的容易に異性化することを明らかにした。一方、従来の諸研究¹⁻⁶⁾を基にすると、オキシ反応において触媒として用いられるコバルトはコバルトヒドロカルボニルの形をとって、オレフィンのヒドロホルミル化に参与しているものと推論される。したがって、オキシ反応条件下においても、コバルトヒドロカルボニルとオレフィンとの反応により、反応中間体としてアルキルならびにアシルコバルトカルボニルが生成されていると思われ、これに対して前章の結果を適用すると、オキシ反応下においても、アルキルならびにアシルコバルトカルボニルの異性化反応が生起していると推定される。したがって、この種の異性化反応はオキシ反応における生成物組成に影響しているものと推察される。オキシ反応における生成物組成におよぼす反応諸因子に関してはHughes⁷⁾らおよびpino⁸⁾らの研究がある。それによって、一般にⅠ-オレフィンのオキシ反応（Ⅰ-ペンテン、Ⅰ-ブテン）においてはⅠ）反応温度を増大するⅡ）触媒濃度を増大するⅢ）水素分圧を増大するⅣ）一酸化炭素分圧を減少するといずれの場合にも分枝構造の生成物の割合が増大することがわかっている。しかしながら、上記のような異性化反応がオキシ反応の過程に生起することを明らかにした研究はない。本章においては前章に関連して、アクリル酸エチルを選び、オキシ反応における反応生成物組成におよぼす反応諸因子の影響を明白にし、上記の異性化反応の生起している可能性ならびにその影響を検討した。

4.2 アクリル酸エチルのオキシ反応

アクリル酸エステル⁹⁻¹¹⁾のオキシ反応に関しては二三の研究がこれまでに報告されている。Adkins⁹⁾はコバルトオクタカルボニルを触媒とし、 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 200 atm ($\text{H}_2/\text{CO}=1$) の条件でアクリル酸エチルから74%の収率で β -カルベトキシプロピオンアルデヒドを得た。¹⁰⁾大橋と鈴木はアクリル酸エチルの反応率におよぼす反応条件の影響を検討し、岩永、森、吉田¹¹⁾はアクリル酸メチルから85%の収率で β -カルベトキシプロピオンアルデヒドを得ており、そ

の際、ピリジンを少量添加すると反応が促進されることを認めた。しかし、上記いずれの研究においても生成物として予想される分枝状の化合物についてはその記載がない。前章においてはアクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応の結果を述べた。その結果によれば、炭素一炭素二重結合のいずれの側にも一酸化炭素の導入された化合物が得られている。しかし、二重結合へのコバルトヒドロカルボニルの付加の方向にはきわめて選択性があり、まず α -炭素に一酸化炭素の導入されたアシルコバルトカルボニルが生成され、次に異性化反応により β -炭素がカルボニル化された化合物が得られた。この異性化反応については生成物組成は反応温度、一酸化炭素圧により著しく影響されることが認められた。これに関連して、本節においてはアクリル酸エチルのオキシ反応における、 α -ならびに β -カルベトキシプロピオンアルデヒドなどの生成物組成におよぼす反応温度、一酸化炭素分圧、水素分圧などの影響を検討した結果を述べる。

(1) 実験方法

A) ジコバルトオクタカルボニルの合成

電磁かきまぜ装置を付した内容300 ml. の18-8ステンレス鋼オートクレーブに10 gの炭酸コバルトと100 ml. のトルエンを入れ、オートクレーブ内を水素で置換したのち、 H_2 : CO = 1 : 1の混合ガスを160 atm. 圧入し、150°Cに加熱し、約4時間反応させてジコバルトオクタカルボニルを合成した。反応後、内容物をビーカーにとり出し、傾泻法により沈殿を除去して得たジコバルトオクタカルボニルのトルエン溶液は300 ml. のフラスコに移し、容器内を一酸化炭素で置換して、冷暗所に貯えた。この溶液の一定量(10 ml.) を注射器にとり、かきまぜ機、50 ml. の滴下ロート、試料注入用ゴム栓を付し、500 ml. のガスビュレットに連結した100 ml. の4ツ口フラスコに入れる。20 ml. のヨウ素飽和トルエン溶液を加え、ガスの発生量を測定した。このトルエン溶液に含まれるコバルトはジコバルトオクタカルボニルかあるいはコバルトヒドロカルボニルとして存在するとして、ガス発生量からコバルトの量を算出した。

B) アクリル酸エチルのオキシ反応

上記の電磁かきまぜ装置を付した内容300 ml. のオートクレーブにジコバルトオクタカルボニルトルエン溶液10 ml. (コバルトとして0.22 gを含む) およびトルエン80 ml. を入れ、これにアクリル酸エチル20 ml. を加える。オートクレーブ内を水素で置換したのち、一酸化炭素ならびに水素を所定圧入した。かきまぜながら、まず20~25分で90°Cに加熱したのち、所定温度にまですみやかに加熱し、ゲージ圧力の減少するのが認められなくなるまで反応を続けた。反応後、オートクレーブを流水で急冷し、内容物を取り出した。

C) 生成物の分析

反応生成物はガスクロマトグラフィならびに赤外線吸収スペクトルによって分析した。ガスクロマトグラフ分析はD・L・P-セライトカラム3mのものを使用し、カラム温度110~125℃、キャリアガス(水素)流速50~100ml./min.の条件で行なった。赤外線吸収スペクトル分析には、島津自記赤外分光光度計IR-27形を使用した。 α -ならびに β -カルベエトキシプロピオンアルデヒドならびに β -カルベエトキシプロピルアルコールのガスクロマトグラフィによる同定は市販標準物質との混合試料を用いて行なった。アクリル酸エチルなどの試料は市販特級品を用いた。

(2) 生成物組成におよぼす反応諸条件の影響

アクリル酸エチルのオキシ反応における生成物組成におよぼす反応諸因子の影響を検討した。実験結果を表4-1、図4-1—4-6に示した。なお、反応は反応温度90~135℃、水素分圧(初圧)25~160atm—酸化炭素分圧(初圧)40~160atmの各範囲に変えて行なったが他の条件は一定にした。

表の結果によると、表のいずれの場合にもアクリル酸エチルの反応率は80~95%に達している。反応の際、ゲージ圧力の減少が停止するまでに要した時間を基にして、実験12のガス吸収の速度を1と置くと、それに対する各実験のガス吸収の速さは表に示したような値となる。これらの値は大凡の反応速度の比を表わしていると考えられる。

生成物のガスクロマトグラフ分析によると表のいずれの場合にも α -ならびに β -カルベエトキシプロピオンアルデヒドが主に得られた。この他に比較的少量の β -カルベエトキシプロピルアルコールが得られたが、分枝構造の α -カルベエトキシプロピルアルコールは得られなかった。 α -カルベエトキシプロピオンアルデヒド(以下イソアルデヒドと記す)と β -カルベエトキシアルデヒド(以下ノルマルアルデヒドと記す)の組成は反応条件によって異なるが、直鎖構造のノルマルアルデヒドが主であり、その割合は80~98mole-%に達している。

A) 生成物組成におよぼす反応温度の影響

* 未反応のアクリル酸エチルの量より算出した。

** 以下速度比と記す。

表4-1 アクリル酸エチルのオキシ反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件* | | | | アクリル酸エチル 反応率 % | 反応 速度 比 | 生 成 物 組 成**mole-% | | | |
|----------|-----------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------------|
| | 反 応 温 度 ℃ | 水素 分圧 (初圧) atm. | 一酸化 炭素 分圧 (初圧) atm. | 反 応 時 間 min. | | | ノルマ ルアル デヒド | イソ アルデ ヒド | ノルマ ル アルコ ール | イソアルデヒド イソ+ノルマル アルデヒド ×100 |
| 1 | 100~110 | 80 | 80 | 50 | 93 | 3.4 | 92 | 8.0 | — | |
| 2 | 120~133 | 40 | 120 | 60 | 92 | 3.4 | 96 | 2.5 | 1.5 | 2.6 |
| 3 | 100~112 | 40 | 80 | 75 | 93 | 1.7 | 95.8 | 4.2 | — | |
| 4 | 100~110 | 120 | 80 | 40 | 93 | 10 | 88.8 | 11.2 | — | |
| 5 | " | 25 | 80 | 70 | 90 | 1.3 | 95.3 | 4.7 | — | |
| 6 | " | 160 | 80 | 35 | 93 | 10 | 83.3 | 14.7 | 2.0 | 15.0 |
| 7 | " | 80 | 120 | 70 | 95 | 2 | 87.5 | 12.5 | — | |
| 8 | " | 80 | 40 | 45 | 94 | 5 | 94.4 | 5.6 | — | |
| 9 | 90~100 | 80 | 80 | 85 | 93 | 0.8 | 85 | 15.0 | — | |
| 10 | " | 40 | 80 | 140 | 85 | 0.5 | 94.1 | 5.9 | — | |
| 11 | " | 120 | 80 | 60 | 95 | 2.5 | 80 | 18.5 | 1.5 | 19.1 |
| 12 | " | 80 | 120 | 75 | 91 | 1 | 83.6 | 16.4 | — | |
| 13 | " | 80 | 40 | 45 | 90 | 2.3 | 88.7 | 11.3 | — | |
| 14 | 100~127 | 80 | 80 | 35 | 95 | 6 | 92.2 | 3.3 | 4.5 | 3.5 |
| 15 | 110~135 | 40 | 80 | 40 | 90 | 5 | 96.1 | 2.9 | 1.0 | 2.9 |
| 16 | 110~120 | 120 | 80 | 25 | 89 | ~16.5 | 91.6 | 4.9 | 3.5 | 5.1 |
| 17 | " | 80 | 40 | 30 | 83 | ~12.5 | 94.5 | 5.0 | 0.5 | 5.0 |
| 18 | " | 80 | 120 | 30 | 93 | ~12.5 | 91.8 | 8.2 | 微 | 8.2 |
| 19 | 110~125 | 80 | 120 | 30 | 91 | ~10 | 92 | 6.3 | 1.7 | 6.5 |
| 20 | " | 80 | 40 | 30 | 80 | ~10 | 98.1 | 1.9 | — | |
| 21 | " | 80 | 80 | 30 | 80 | ~10 | 93.6 | 5.4 | — | |

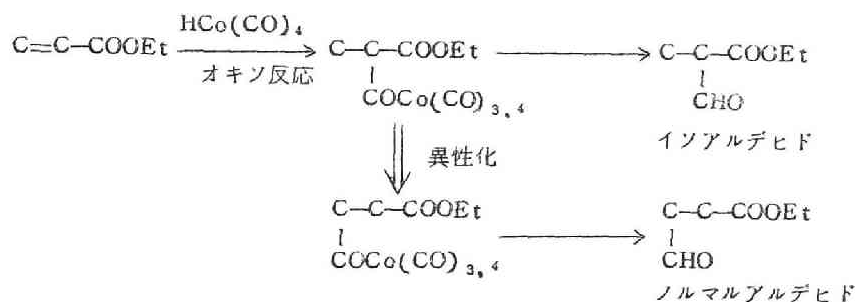
* トルエン 80 ml, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -トルエン 10 ml (Co: 0.22 g), アクリル酸エチル 20 ml.*2 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$ ノルマルアルデヒド, $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$ イソアルデヒド, ノルマルアルコール: $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$

*3 反応温度が 110℃に達するまでかきまぜをしない。

*4 ゲージ圧力の減少が停止するまでに要した時間を基にして反応速度を比較した。
実験 12 の場合を 1 とおいた。

図4-1に反応温度^{*}とイソアルデヒドの割合との関係を示し、図4-2に反応温度と反応速度比との関係を示した。

図4-1の結果から明らかなように、反応温度が上昇すると分枝構造のイソアルデヒドの割合が減少した。この場合、水素初圧ならびに一酸化炭素初圧を一定にして、反応温度のみを上昇させると、イソアルデヒドの割合は減少し、その際両者の間にはほぼ直線関係が成立した。この関係は水素分圧（初圧）を120、80、40 atm、一酸化炭素分圧（初圧）を120、80、40 atm.とそれぞれ変えたいずれの場合にもほぼ成立している。たとえば水素分圧—一酸化炭素分圧120 atm—80 atm.の場合、イソアルデヒドの組成は反応温度が95、105、115℃と上昇するにつれてそれぞれ、19.1、11.2、5.1 mole-%と減少した。一方、単純な1-オレフィンの場合には、反応温度が高いほど分枝構造のアルデヒドの割合が増大することが知られている。したがって、アクリル酸エチルの場合には反応温度が高いほど、逆に分枝構造のアルデヒドの割合が減少するのは、エステル基に原因するものと考えられる。ところで、前章に述べたようにアクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応においては、まずC=C結合のα-炭素が選択的にCo(CO)₄基の攻撃を受けて分枝構造のアシルコバルトカルボニルを与え、このものが異性化して直鎖構造のものが生成すること、さらに、この異性化反応は温度が高いほど（-10～25℃）、一酸化炭素圧（0～2 atm.）が小さいほど容易に生起することなどを明らかにした。オキシ反応はコバルトヒドロカルボニルの反応¹⁻⁶⁾であるという見地からすると、アクリル酸エチルのオキシ反応もコバルトヒドロカルボニルの反応の場合と同様、次のように進行するものと考えられる。



* 反応温度が90℃になるとゲージ圧の減少するのが認められ、100℃以上ではゲージ圧は急速に減少したので一定温度において反応を行うことが出来なかった。反応温度がたとえば100～110℃の場合などは、105℃と平均の値をとり、図4-1, 2をプロットした。

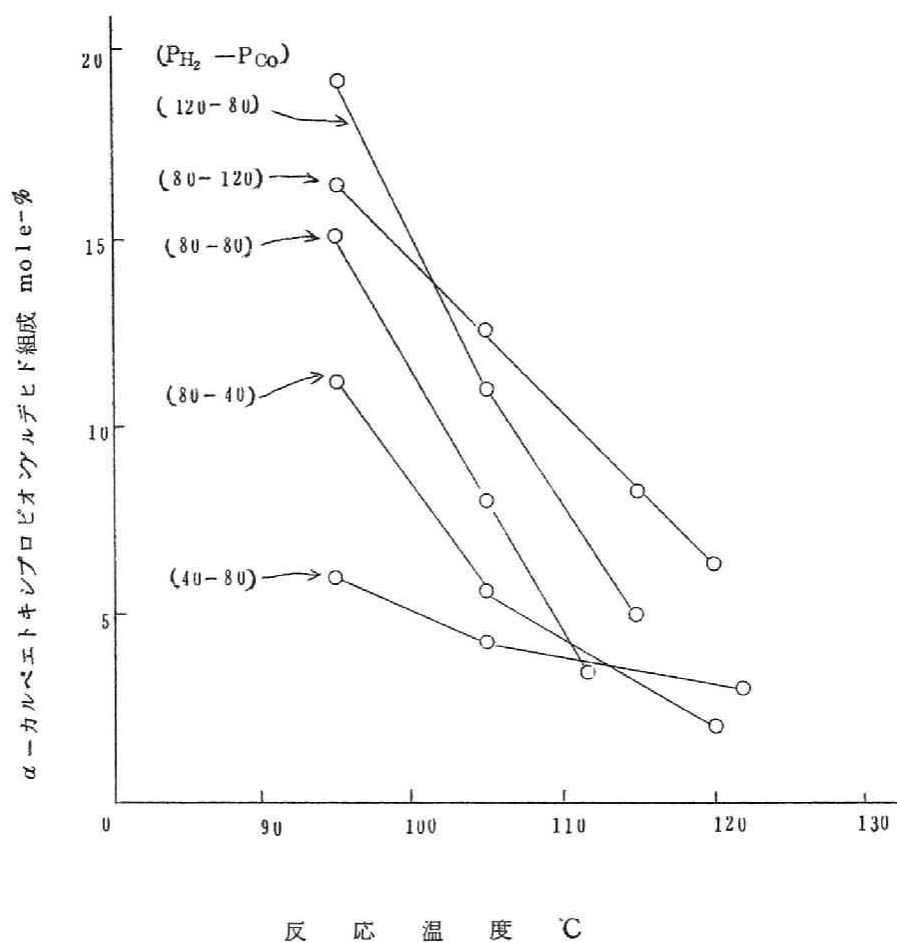


図4-1 反応温度と生成物組成との関係

生成物：α-カルベエトキシプロピオンアルデヒド， $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$

および β-カルベエトキシプロピオンアルデヒド， $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$

P_{H₂} : 水素初圧 atm.

P_{CO} : 一酸化炭素初圧 atm.

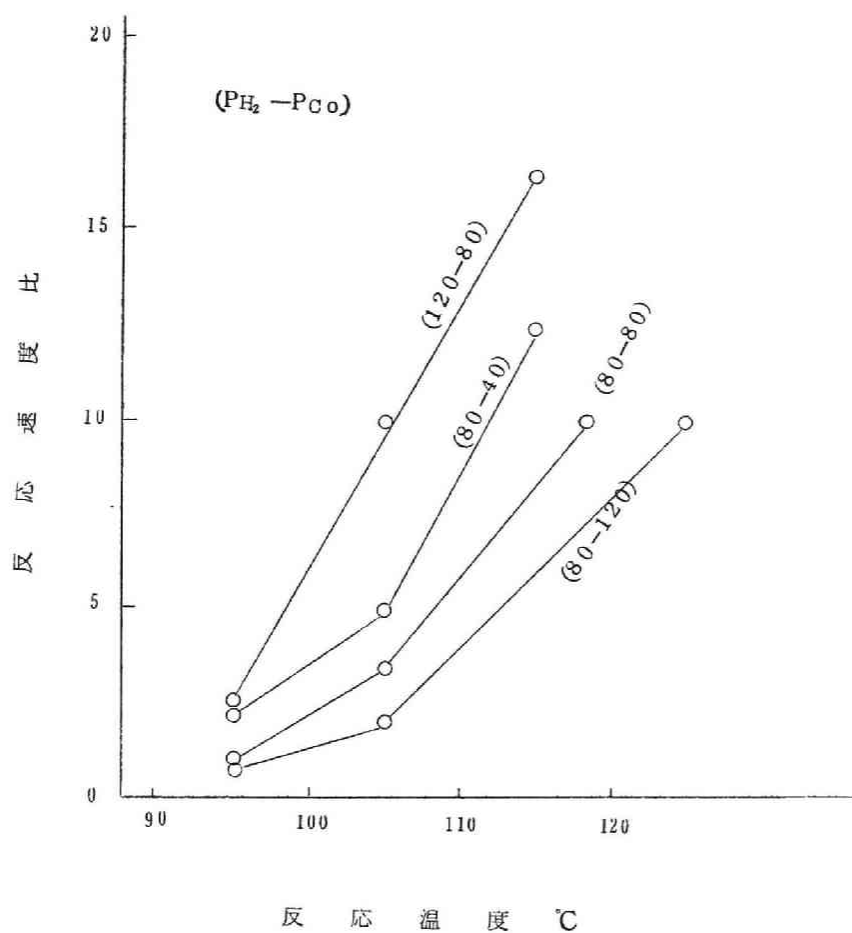


図4-2 反応温度と反応速度との関係

P_{H_2} : 水素初圧, a tm.

P_{CO} : 一酸化炭素初圧, a tm.

この反応式から、生成物組成（イソならびにノルマルアルデヒドの割合）は分枝状アシルコバルトカルボニルの異性化速度と還元速度とによって支配されることが推察される。この機構によると上記の実験結果すなわち反応温度（90～135℃）が高いほどイソアルデヒドの割合が減少するのは、反応温度が高くなると還元反応よりも異性化反応が容易に生じることになるためであると解される。一酸化炭素圧を大きくして異性化を抑制するか還元反応を促進するとイソアルデヒドの割合が増大することが予想される。一酸化炭素圧ならびに水素圧の影響については後に述べる。

図4-2の結果から、反応温度が上昇すると反応速度も増大することがわかる。

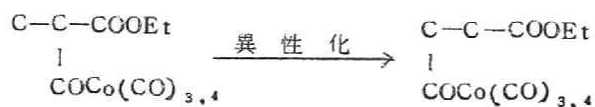
B) 生成物組成におよぼす一酸化炭素分圧の影響

図4-3に一酸化炭素分圧とイソアルデヒドの割合との関係を示し、図4-4には一酸化炭素分圧と反応速度比との関係を示した。

図4-3の結果から明らかなように、水素分圧（初圧）ならびに反応温度が一定の場合、イソアルデヒドの割合は一酸化炭素分圧が増大するにつれて増大した。たとえば、水素分圧ならびに反応温度が80 atm、90～100℃の場合、イソアルデヒドの割合は、一酸化炭素分圧が40, 80, 120 atm. においてそれぞれ11.3, 15.0, 16.4 mole-%である。また、80 atm、105℃の場合にも、一酸化炭素分圧が40, 80, 120 atm. と増大するにつれて、イソアルデヒドの割合は、5.6, 8.0, 12.5 mole-% のように増大している。

一方、前章において、アシルコバルトカルボニルの異性化反応は一酸化炭素圧が大きいほど阻害されることを明らかにし、アクリル酸エチルとコバルトヒドロカルボニルとの反応においても、一酸化炭素圧が大きいほど分枝状アシルコバルトカルボニルの直鎖構造のものへの異性化反応が遅いことを示した。この事実から、オキシ反応条件下においても、一酸化炭素分圧が増大するにつれて、分枝状アシルコバルトカルボニルの異性化速度は減少すると推定される。

したがって、上記の実験結果すなわち一酸化炭素分圧が増大するにつれて、イソアルデヒドの生成が増大することは、前項に示した反応過程において異性化反応が阻害されるためであると解



される。

このような事実からも生成物組成は分枝状アシルコバルトカルボニルの異性化反応と還元反応

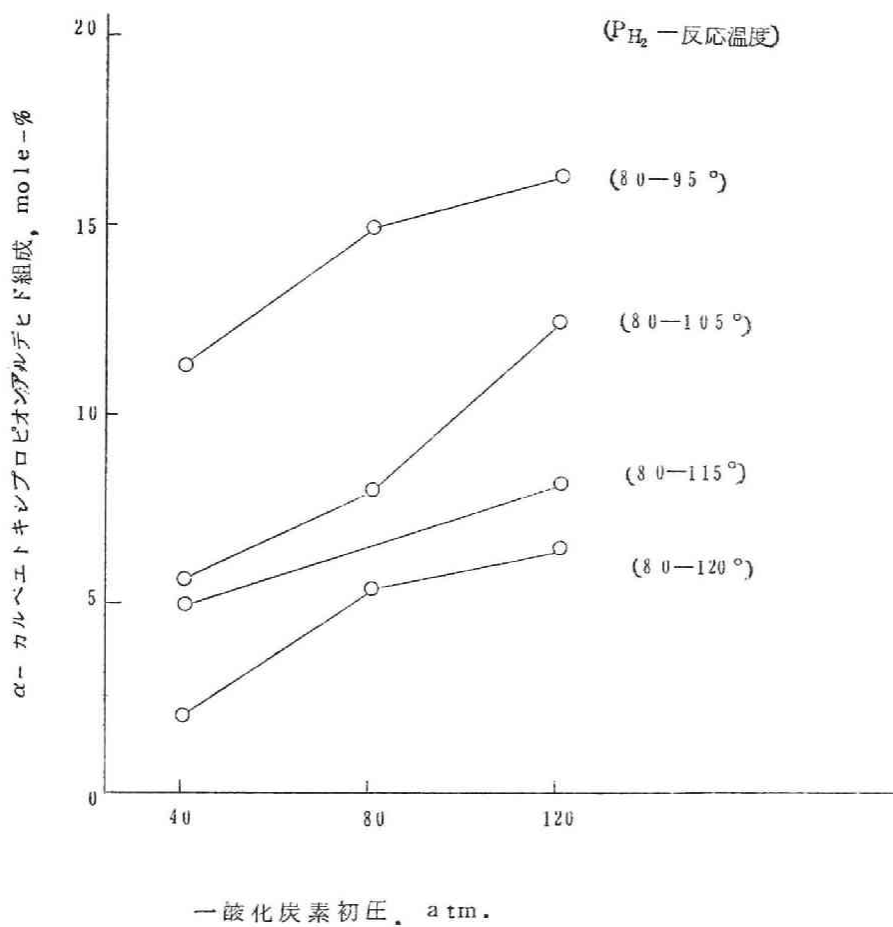


図4-3 一酸化炭素分圧と生成物組成との関係

P_{H_2} : 水素初圧, atm.

反応温度: °C

との相対関係によって決定されたとする前項の推論が支持される。

図4-4の結果から、アクリル酸エチルの場合にも反応温度ならびに水素分圧（初圧）が一定の場合には、一酸化炭素分圧が増大すると反応速度が減少することがわかる。Natta¹²⁾ならびにWender¹³⁾によると単純オレフィンのオキシ反応速度は次式で与えられ、一酸化炭素分圧（ P_{CO} ）が増大すると反応速度は減少することが認められている。

$$\text{オキシ反応速度} = \frac{k_1 P_{H_2}}{k_2 P_{CO} + k_3 P_{H_2}}$$

k_{1-3} : 定数

P : 分圧

上記の結果はアクリル酸エチルの場合にも、この速度式が成立することを示唆する。

C) 生成物組成におよぼす水素分圧の影響

図4-5には水素分圧とイソアルデヒドの割合との関係を示し、図4-6には水素分圧と反応速度比との関係を示した。

図4-5の結果から明らかなように、一酸化炭素分圧ならびに反応温度が一定の場合には、水素分圧が増大するとイソアルデヒドの割合も増大した。たとえば、一酸化炭素分圧—反応温度が80 atm.—100~110°Cの場合、水素分圧をそれぞれ40, 80, 120, 160 atm. とすると、イソアルデヒドの割合は4.2, 8.0, 11.2, 14.7 mole-% となって、この場合には、両者の間に直線関係が成立している。また、80 atm.—90~100°Cの場合にも水素分圧が40, 80, 120 atm. と増大するにつれて、イソアルデヒドの割合は5.9, 15.0, 18.5 mole-% のように増大した。

一方、図4-6の結果から、一酸化炭素分圧ならびに反応温度が一定の場合、水素分圧が増大すると反応速度が増大することがわかる。この結果からもアクリル酸エチルの場合にも前項(B)に述べた反応速度式が成立しているものと思われる。

前項に述べた推論に基づくと、水素分圧が増大するにつれてイソアルデヒドの割合が増大するのは次のように説明される。この場合、全体として反応が速くなることから、異性化反応よりも還元反応が速くなっていると思われ、そのために分枝構造のアルデヒドの生成が多くなるものと解される。

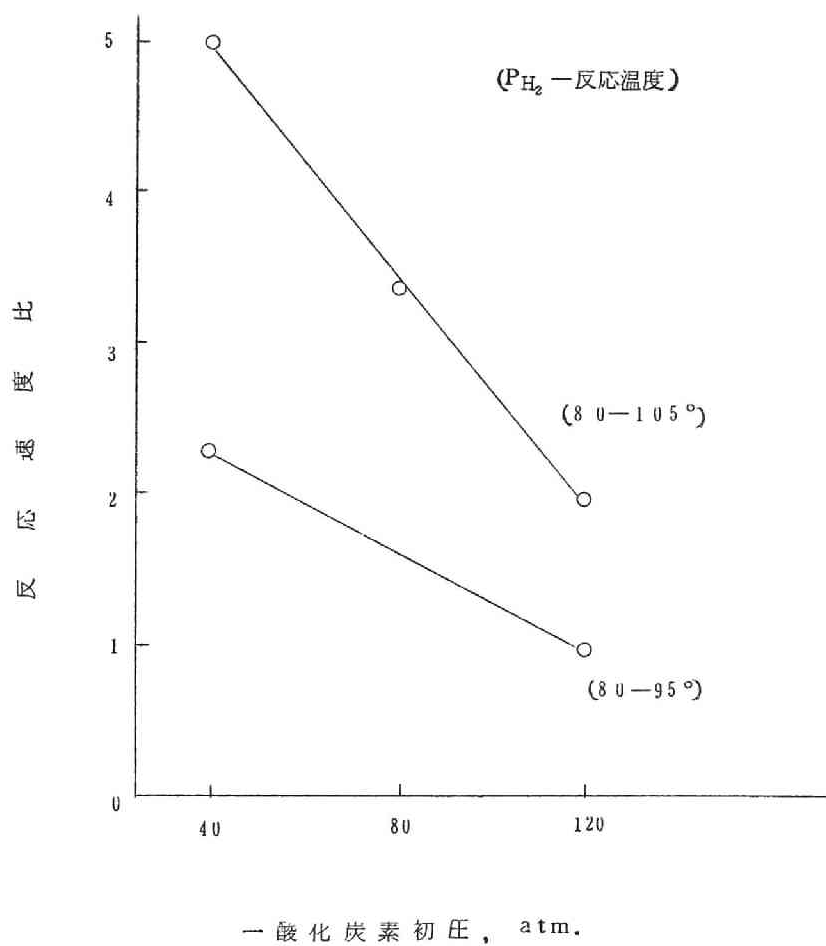


図4-4 一酸化炭素分圧と反応速度との関係

P_{H_2} : 水素初圧, atm.

反応温度 : °C

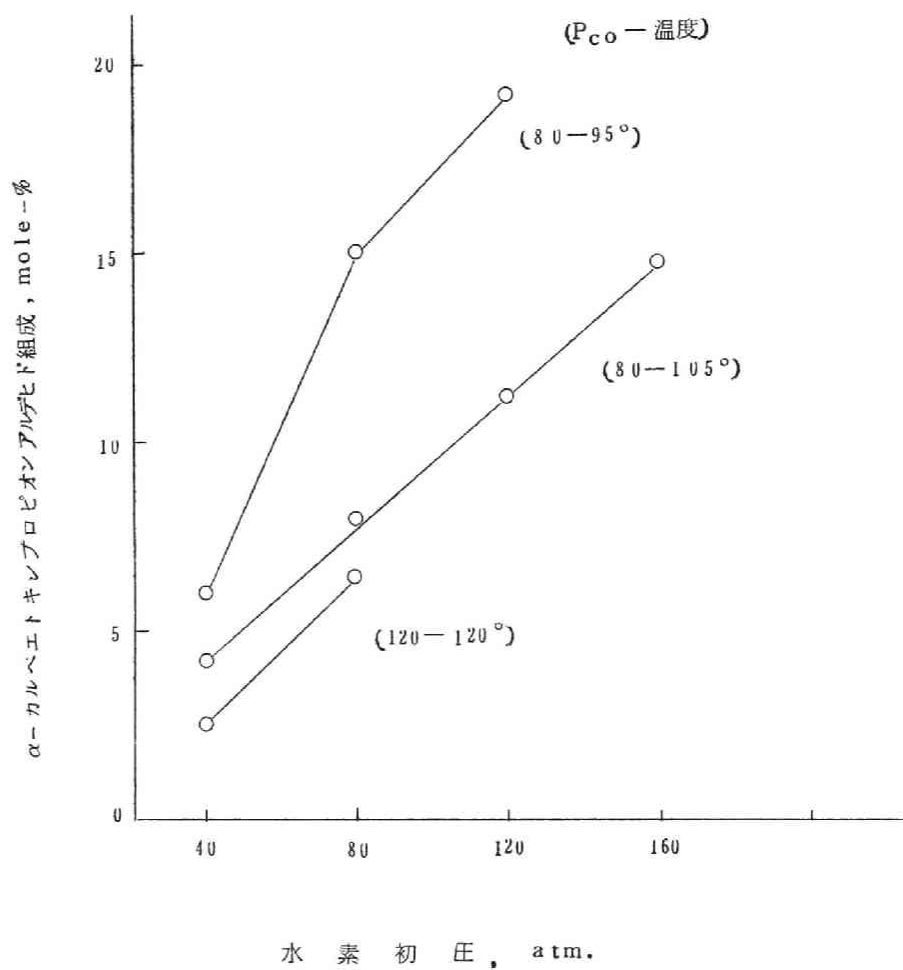


図4-5 水素分圧と生成物組成との関係

P_{CO} : 一酸化炭素初圧, atm.

反応温度 : °C

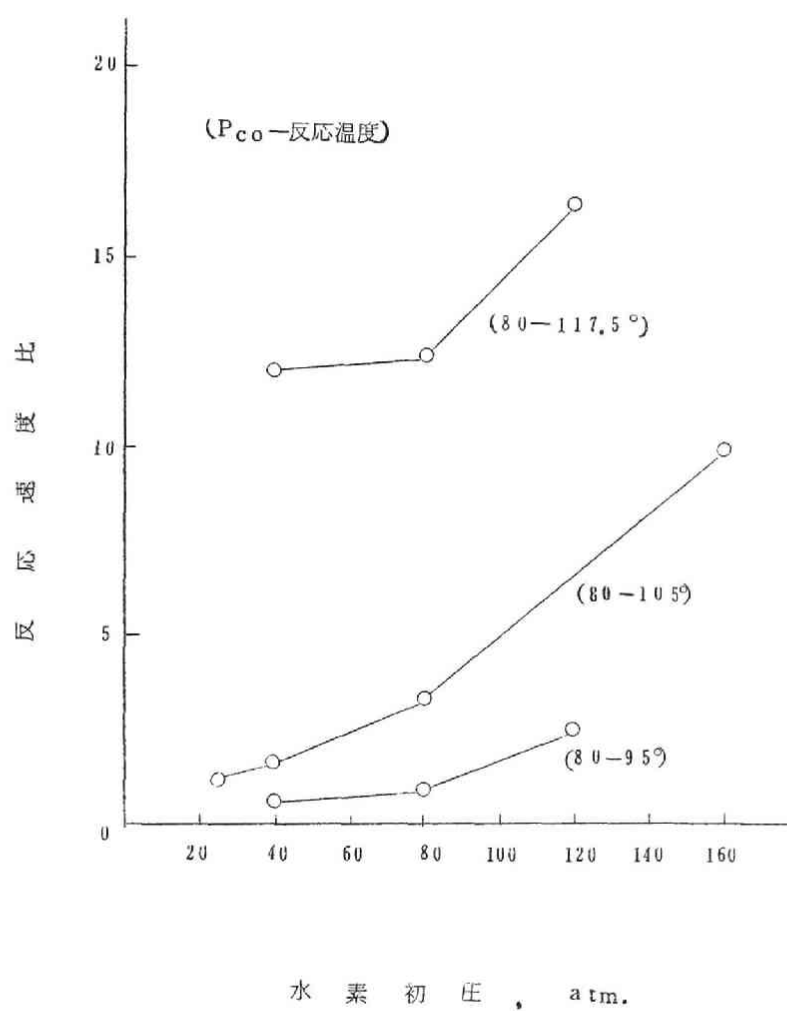
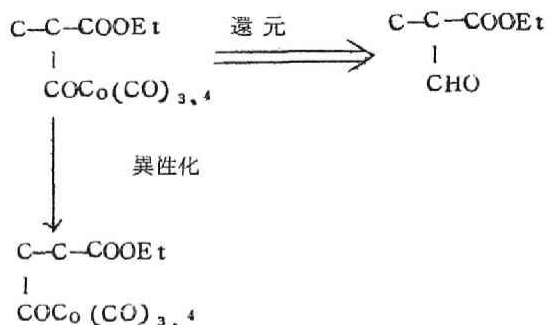


図 4-6 水素分圧と反応速度との関係

P_{CO} : 一酸化炭素初圧, atm.

反応温度 : °C



この結果、ならびに前項(B)の結果を参照すると、一酸化炭素分圧ならびに反応温度が一定の場合には反応速度が増大するにつれてイソアルデヒドの割合が多くなると云える。オキシ反応速度は触媒濃度が増大しても増大することが認められているが、⁷⁾ アクリル酸エチルの場合に、コバルト濃度を増大して、反応速度を増大させると還元速度が大きくなるのでイソアルデヒドの割合も増大するものと推定される。

D) 生成物組成におよぼす溶媒の影響

オキシ反応速度は溶媒によっても異なることが知られている。^{13, 14)} Wender¹³⁾ はシクロヘキサンのオキシ反応速度はエチルアルコール溶媒中では、ベンゼン溶媒の場合の1.5倍も大きいことを認めた。また、加藤¹⁴⁾もアクリロニトリルのオキシ反応速度はアルコール溶媒の方がベンゼン溶媒の場合よりも約5倍も大きいと報告している。したがって、アクリル酸エチルの場合にも溶媒をトルエンからアルコールに変えることによって、反応速度が増大することが予想される。この際、前項(C)の結果にしたがうと、生成物組成にも影響し、イソアルデヒドの割合が増大するものと思われる。以上の考えに基づき、トルエン-エチルアルコール混合溶媒の影響を検討した。実験結果を表4-2に示した。なお、混合溶媒はトルエン-エチルアルコール60:25(体積比)の割合のものを使用した。

表の結果から明らかなように、この場合にもアクリル酸エチルの反応率は90%以上に達した。生成物としては α -ならびに β -カルベトキシプロピオンアルデヒド、 α -ならびに β -カルベトキシプロピルアルコールの他にコハク酸ジエチル^{*}が得られたが、メチルマロン酸ジエチル

* アクリル酸エチルと一酸化炭素、エチルアルコールの反応に基づく。

表4-2 アクリル酸エチルのオキシ反応

— トルエン—エチルアルコール混合溶媒の影響

| 実験 番号 | 反 応 条 件* | | | | | | *3 反応 速度 比 | 生 成 物 組 成** mole-% | | | | | |
|----------|---------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------|----|---------------------|--------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------------|
| | 反応 温度 ℃ | 水素 分圧 (初圧) atm. | 一酸化 炭素 分圧 (初圧) atm. | エチルアル コール vol-% | 反応 時間 min. | % | | ノルマ ルアル デヒド | ノル マル アル コー ル | コノソ 酸エ チル | イソ アルデ ヒド | イソ アル コー ル | イソアル デヒド +イソア ルコール |
| 22 | 100~103 | 80 | 80 | EtOH28 | 35 | 93 | 5 | 24.6 | 4.6 | 57.5 | 11.0 | 2.3 | 13.3 |
| 23 | 100~110 | 80 | 80 | EtOH28 | 35 | 94 | 6 | 34.2 | 3.6 | 53.1 | 7.3 | 1.8 | 9.1 |
| 24 | 95~100 | 40 | 80 | EtOH28 | 65 | 94 | 1.3 | 46.5 | 2.1 | 42.9 | 6.4 | 2.1 | 8.5 |

* トルエン 50ml, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ —トルエン 10ml ($\text{Co}:0.22\text{g}$), アクリル酸エチル 20ml
EtOH 25ml.

*2 ノルマルアルデヒド: $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$, ノルマルアルコール: $\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$,
イソアルデヒド: $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$, イソアルコール: $\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \end{array}$

*3 表4-1を参照

は得られなかった。

反応速度は他の条件が一定の場合、エチルアルコールを加えた混合溶媒を使用する方がトルエン単独の場合よりも大きくなった。実験1と実験23とを比べると明らかなように、水素分圧—一酸化炭素分圧—反応温度が80 atm.—80 atm.—100~110℃の場合、反応速度比の値は3.4と6となり、混合溶媒の方が反応速度は2倍近くも大きい。これにつれて、分枝構造の生成物も混合溶媒の場合の方が多くなっている。また、40 atm.—80 atm.—90~100℃の場合にも、実験10と実験24を比較すると、反応速度は混合溶媒の場合の方が約2.5倍も大き

く、分枝構造の生成物の割合も 5.9 mole-% から 8.5 mole-% に増大した。すなわち、これらの結果はエチルアルコールを溶媒に使用するとアクリル酸エチルの場合にも反応速度が増大すること、またそれと同時に分枝構造の生成物の割合も増大しており、前項に述べた推論と一致することを示している。

以上アクリル酸エチルのオキシ反応の場合について述べた事実はコバルトヒドロカルボニルの反応の結果と類似することが認められた。以上のオキシ反応の結果はコバルトヒドロカルボニルの反応の場合と同様、反応過程においてまず分枝構造のアシルコバルトカルボニルが生成され、このものの直鎖構造への異性化反応と還元反応の競走によって生成物の組成が決まるとして、良く理解され得ることを示した。以上の結果に基づき、オレフィンのオキシ反応においては一般に本節に述べたような異性化反応が生起しており、生成物組成はそれによって影響されているものと推定される。

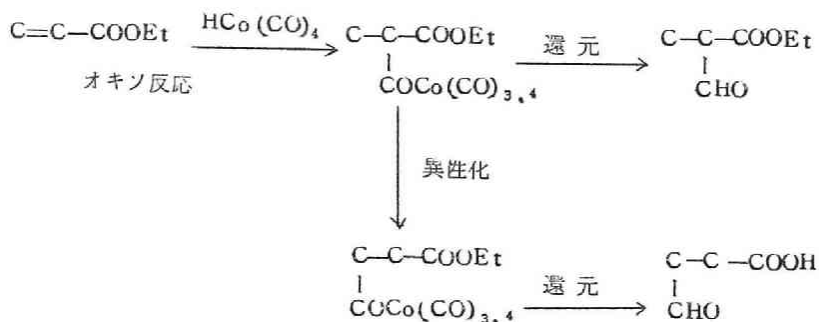
4.3 まとめ

アクリル酸エチルのオキシ反応における、反応生成物組成におよぼす反応諸条件の影響を検討した。実験結果を総括すれば次のようになる。

1) 反応温度、一酸化炭素分圧、水素分圧ならびに溶媒は生成物組成（分枝ならびに直鎖状アルデヒド）に影響を与える。

反応温度を上昇すると、直鎖状アルデヒドの生成が増大し、一方、一酸化炭素分圧あるいは水素分圧が増大すると、分枝状アルデヒドの生成が増大した。また、トルエン-エチルアルコールの混合溶媒を使用すると、トルエン溶媒のときよりも反応速度が増大し、分枝状アルデヒドの生成も増大した。

2) 以上の実験事実は、反応が前章のコバルトヒドロカルボニルの反応の場合と同様、次のように進行すると考えると良く理解される。



まずC=C結合の α -炭素が選択的にカルボニル化を受けて、分枝状アシルコバルトカルボニルを生成し、このものが直鎖状のものへ異性化してから還元されると直鎖状アルデヒドを与え、ただちに還元されると分枝状アルデヒドを与える。すなわち生成物組成は分枝状アシルコバルトカルボニルの異性化速度ならびに還元速度によって決定される。

反応温度が上昇するにつれて異性化反応が容易に生起するようになり、一酸化炭素分圧が増大するほど異性化速度は減少し、水素分圧が増大する場合ならびにトルエン-エチルアルコール溶媒の場合には、還元速度が増大するとして、1)の実験結果が良く説明される。

文 献

- 1) M.Orchin, K.Kirch & I.Goldfarb, J.Am.Chem.Soc., 78, 5450 (1956) .
- 2) I.Wender, H.W.Sternberg & M.Orchin, *ibid.*, 75, 3041 (1953).
- 3) P.Pino, R.Ercoli & F.Calderazzo, Chim. e Ind. (Milan) 37, 783 (1955) .
- 4) L.Kirch & M.Orchin, J.Am.Chem.Soc., 80, 4428 (1958) : 81, 3597 (1959) .
- 5) G.I.Karapinka & M.Orchin, J.Org.Chem., 26, 4187 (1961) .
- 6) R.F.Heck & D.S.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 82, 4438 (1960) : 83, 4023 (1961) : 84, 2499 (1962) : Chem. & Ind., 1960, 467.
- 7) V.L.Hughes & I.Kirshenbaum, Ind. & Engng.Chem., 49, 1999 (1957) : Petroleum Refiner, 37, 209 (1958) .
- 8) P.Pino, F.Piacenti & P.P.Neggiani, Chem. & Ind., 1961, 1400.
- 9) H.Adkiss & G.Krsek, J.Am.Chem.Soc., 71, 3051 (1949) .
- 10) 大橋, 鈴木 工化誌 56, 1792 (1953) .
- 11) 岩永, 森, 吉田 日本特許 8177 : Chem. Abstracts, 52, 14661 (1958) .
- 12) G.Natta, R.Ercoli, S.Castellano & F.H.Barbieri, J.Am. Chem.Soc., 76, 4049 (1954) : R.A.Martin, Chem. & Ind.,

- 1954, 1536 : H.W. Sternberg, R. Markby & I. Wender, J. Am. Chem. Soc., 79, 6116 (1957) .
- 13) I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H.W. Sternberg & H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc., 78, 5401 (1956) .
- 14) 加藤, 若松, 岩永, 吉田 工化誌, 64, 2137 (1961) .

第5章 オレフィンオキシドとコバルト ヒドロカルボニルとの反応

5.1 まえがき

オレフィンのオキシ反応に関しては従来から数多くの研究が報告されているのに対して、オレフィンオキシドの一酸化炭素によるカルボニル化反応の研究例は極めて少ない。すなわち、最近になって Seon²⁾ ならびに、Eisenmann³⁾ はオレフィンオキシドと一酸化炭素、水あるいはアルコールをコバルト塩またはジコバルトオクタカルボニルの存在の下で反応させて、オキシ酸あるいはその誘導体を合成した。一方、従来の研究⁶⁾によればオレフィンのオキシ反応の場合には、コバルトはコバルトヒドロカルボニルとして作用していると考えられている。この知見に基づくと、上記のオレフィンオキシドのカルボニル化反応においても、コバルトはオレフィンの場合と同様にコバルトヒドロカルボニルとして反応に関与していることが推察される。

本章においては、オレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応の可能性を検討し、オレフィンオキシドもオレフィンと同様にコバルトヒドロカルボニルと容易に反応して、 β -オキシアシルコバルトカルボニルを与えることを明らかにした。さらに、本反応における反応条件の影響、オレフィンオキシドの構造の影響を詳細に検討した。なお、Heck⁷⁾も本研究と前後して別個に同様の事実を報告している。

5.2 コバルトヒドロカルボニルと各種オレフィンオキシドとの反応

(1) 実験方法

かきまぜ機、50 ml 滴下ロートおよび試料注入用ゴム栓を付した100 ml の4つ口フラスコを、500 ml のガスビュレットに連結し、系内を一酸化炭素または窒素で置換した後、フラスコ中にコバルトヒドロカルボニルのトルエン溶液(0.09 M) 50 ml を注射器を用いて注入し、所定温度に保ち、かきまぜながらオレフィンオキシドの所定量を注射器を用いて注入し、所定時間反応させた。反応中のガスビュレットの読みの変化から一酸化炭素吸収量を測定した。なお窒素雰囲気下の反応では、反応中ガスの吸収および発生は認められなかった。かきまぜの速さは全

実験を通じて900 r.p.m.とした。こゝに用いたコバルトヒドロカルボニルのトルエン溶液の調製および分析は第2章と同様に行なった。

反応を行なった後、エチルアルコール4 ml. とヨウ素飽和トルエン溶液約30 ml.をかきまぜながら加え、ガスの発生が認められなくなった後、内容物を300 ml のエルレンマイヤーラスコに移し、チオ硫酸ナトリウム(結晶状)を加えて過剰のヨウ素を還元した。内容物を濾過し、濾液を減圧下(20~30 mmHg)で3~4 ml.に至るまで濃縮し、濃縮液についてガスクロマトグラフ分析ならびに赤外線吸収スペクトル分析を行なって生成エスラルの分析を行なった。ガスクロマトグラフ分析は、シリコンD.C. 550—およびD.L.P.—セライトカラム3 m、内径3 mmのものを使用し、カラム温度130~170°C、キャリアガス(水素)流速50~80 ml./min.の条件で行なった。赤外スペクトル分析には、島津自記赤外分光光度計IR—27形を使用した。 β -オキシプロピオン酸エチル、 β -オキシ酪酸エチル、 β -オキシブチルアルデヒド、 α -および β -オキシブチルアルデヒド、 α -および β -フェニルエチルアルコールなどのガスクロマトグラフィーによる同定は市販標準物質との混合試料を用いて行なった。

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシドおよびエピクロロヒドリンは市販品を用いた。これらはガスクロマトグラフ分析により不純物を含まないことを確かめた。シクロヘキセンオキシドはシクロヘキセンと過安息香酸とから合成した。⁸⁾

(2) エチレンオキシド

エチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応を検討し、実験結果を表5—1、図5—1に示した。エチレンオキシドは0°C、一酸化炭素雰囲気(1気圧)の条件下でコバルトヒドロカルボニルと容易に反応した。図5—1は反応時間と一酸化炭素吸収量の関係を示す。図からわかるように、エチレンオキシドのモル比(mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4^*$)が比較的大きい場合(4~5)、一酸化炭素吸収量は約3時間で約0.9 mol**に達した。しかしエチレンオキシドのモル比が小さくなると、一酸化炭素の吸収は著しく遅い。これらの反応後、エチルアルコール・ヨウ素溶液を加えて処理すると、生成物として β -オキシプロピオン酸エチルが比較的好収率で得られた。この結果はエチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応によって、3-オ

* 以下単にモル比と記す。

** $\text{CO mol.}/\text{mol. HCo}(\text{CO})_4$ 以下単にmol.と記したものはすべて、 $\text{mol. HCo}(\text{CO})_4$ 当りの値である。

表5-1 エチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの
反応

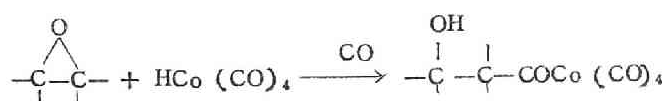
| 実験 番号 | 反 応 条 件 * ¹ | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol.HCo(CO) ₄ | 生 成 物 * ³ mol./mol.HCo(CO) ₄ |
|----------|---------------------------------------|------------------|---|---|
| | エチレンオキシド * ² モル比 | 反応時間 min. | | |
| 1 | 1 ~ 2 | 240 | 0.16 | 0.08 |
| 2 | ~ 4 | 220 | 0.80 | 0.50 |
| 3 | ~ 5 | 155 | 0.96 | — |

*¹ 0°C, 一酸化炭素常圧

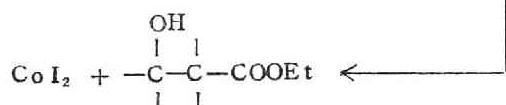
*² エチレンオキシド mol./mol.HCo(CO)₄

*³ β-オキシプロピオン酸エチル

キシプロピオニルコバルトカルボニルが主に生成することを示す。反応式によって示すと次のようになる。



ヨウ素・エチルアルコール処理



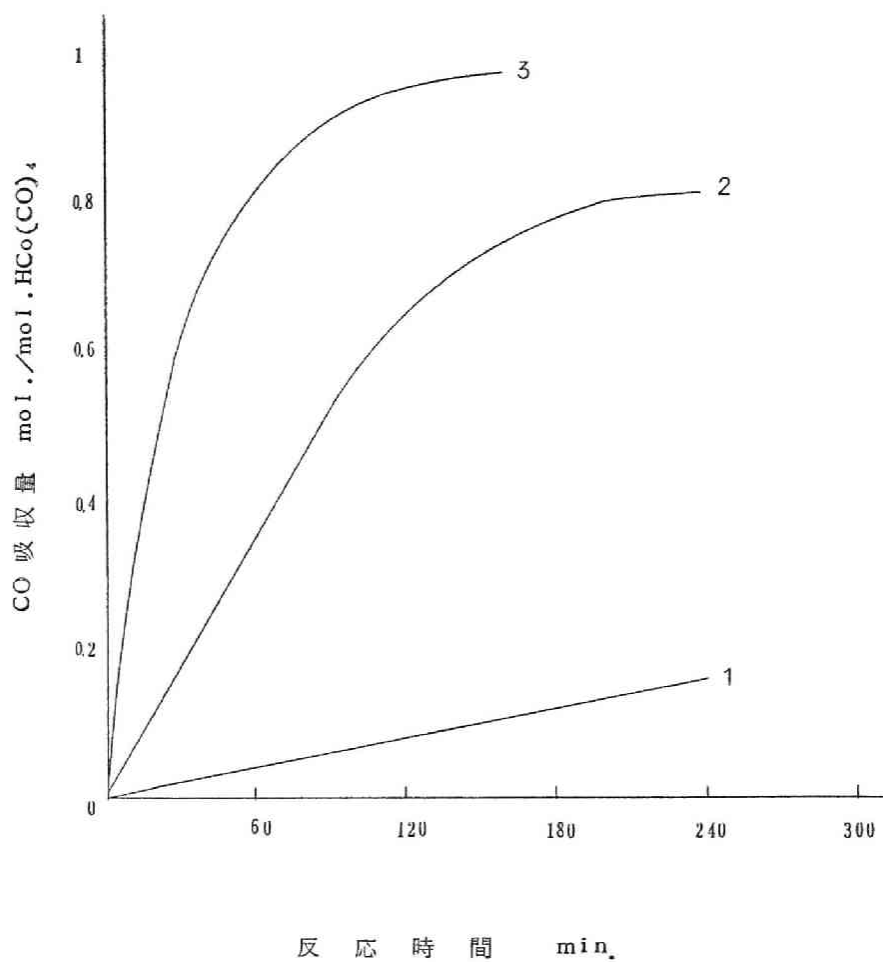


図5-1 一酸化炭素吸収曲線

エチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

数字1-3 : 実験番号(表5-1と共通)

なお、Heck¹⁾はこの反応において生成物を3-オキシプロピオニルコバルトトリカルボニルトリフェニルフォスフィンとして単離している。

(3) プロピレンオキシド

プロピレンオキシドからはコバルトヒドロカルボニルとの反応によって2種の生成物が得られる可能性があるので、この場合について、反応諸条件の影響を詳細に検討した。実験結果を表5-2、図5-2に示した。

表5-2 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験番号 | 反 応 条 件 | | | | 一酸化炭素 吸 収 量 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 生 成 物 | |
|------|----------------|---------|-----------------------|-------------|--|--|---|
| | 反応 雰囲気 | 温度 ℃ | プロピレン オキシド モル比* | 時 間 min. | | エステル* ² mol./mol.- HCo(CO) ₄ | アルデヒド* ³ mol./mol.- HCo(CO) ₄ |
| 4 | CO | 0 | 1.4 | 180 | 0.12 | 0.10 | — |
| 5 | CO | 0 | 2.7 | 330 | 0.57 | 0.30 | — |
| 6 | CO | 0 | 4.0 | 220 | 0.82 | 0.44 | 0.09 |
| 7 | CO | 0 | 6.2 | 140 | 0.90 | 0.60 | — |
| 8 | CO | 25 | 4.0 | 120 | 0.52 | 0.15 | 0.10 |
| 9 | CO | -30 | 6.2 | 200 | 0.78 | 0.56 | — |
| 10 | CO | -45 | 6.2 | 180 | 0.85 | 0.49 | — |
| 11 | N ₂ | 0 | 2.7 | 30 | — | 0.14 | — |
| 12 | N ₂ | 0 | 2.7 | 60 | — | 0.15 | — |
| 13 | N ₂ | 0 | 2.7 | 150 | — | 0.10 | 0.05 |
| 14 | N ₂ | 0 | 6.2 | 15 | — | 0.20 | 0.04 |
| 15 | N ₂ | 0 | 6.2 | 140 | — | 0.24 | — |
| 16 | N ₂ | 0 | 6.2 | 330 | — | 0.18 | — |
| 17 | N ₂ | -45 | 6.2 | 180 | — | 0.27 | — |

* 1 プロピレンオキシド mol./mol.HCo(CO)₄

* 2 β-オキシ酪酸エチル

* 3 β-オキシブチルアルデヒド

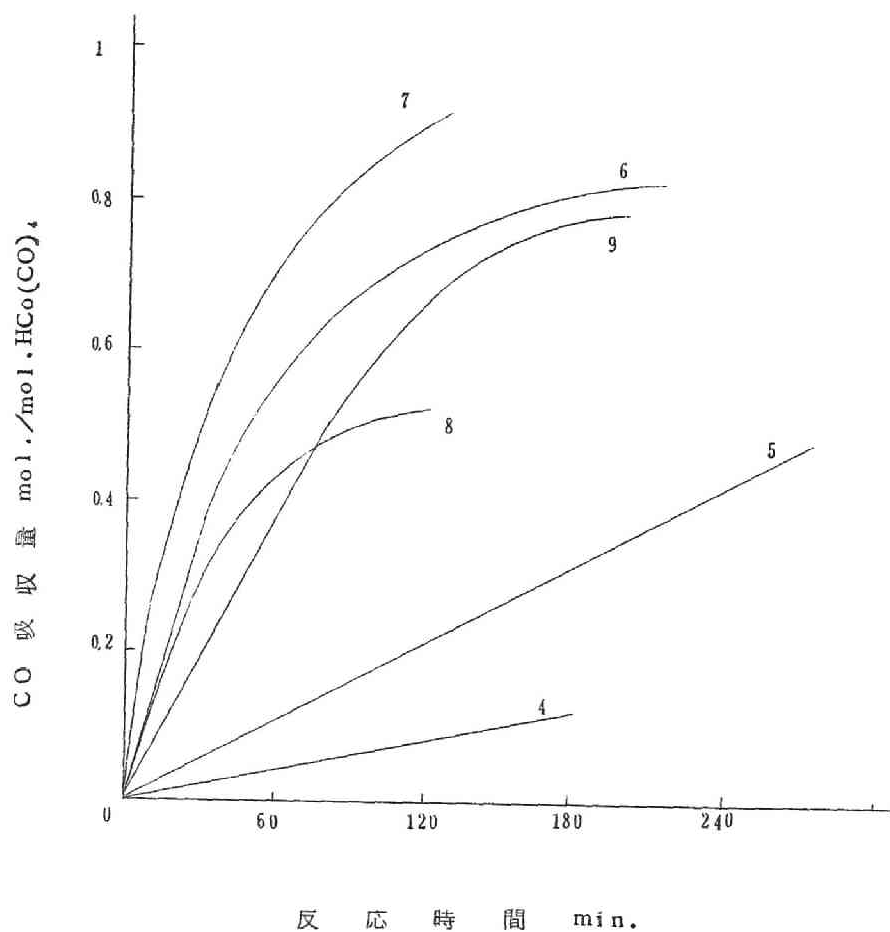


図5-2 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

数字4-9：実験番号（表5-2と共通）

プロピレンオキシドはエチレンオキシドと同様にコバルトヒドロカルボニルと 0°C 、一酸化炭素常圧下において容易に反応した。図5-2の結果によると、プロピレンオキシドのモル比が6.2の場合には、2時間程の間に 0.9 mol の一酸化炭素が吸収されたが、モル比1.4の場合には、4時間を経ても僅か 0.2 mol の一酸化炭素が吸収されるに過ぎない。これらの吸収曲線を基にして、一酸化炭素の吸収速度はプロピレンオキシドの濃度のほぼ自乗に比例して増大することがわかった。反応温度を -30 、 -45°C の低温にすると、一酸化炭素の吸収は遅くなった。一方、 25°C の場合、一酸化炭素の吸収速度は 0°C の場合に比して小さく、吸収量も減少した。

この反応の主生成物は、上の反応条件下では主に β -オキシ酪酸エチル^{*}であって、他に少量の β -オキシブチルアルデヒドが得られたが、ガスクロマトグラフ分析ではこの他の化合物の生成は認められなかった。しかし反応温度が高いほど、 β -オキシ酪酸エチルの収率が減少し、一酸化炭素吸収量を基準にとるとその収率は -30 、 0 、 25°C ではそれぞれ約80、55、30%であった。このように反応温度が高い程 β -オキシ酪酸エチルの収率が低いのは恐らく β -オキシブチリルコバルトカルボニルの熱安定性が悪いためと解される。

反応を 0°C 、窒素雰囲気の下において行なっても β -オキシ酪酸エチルが主生成物として得られた。しかしその収量は一酸化炭素雰囲気の場合に比して小さい。例えばプロピレンオキシドのモル比6.2の場合、反応時間を30分から180分に増大しても、 β -オキシ酪酸エチルの収量には変りがなく、僅か約 0.3 mol に過ぎない。

以上の実験結果から、プロピレンオキシドのエポキシ結合に対するコバルトヒドロカルボニルの付加の方向は極めて選択的であって、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルのみを与えたと考えられる。しかも用いられた反応条件下ではこのもののイソ構造の α -メチル- β -オキシープロピオニルコバルトカルボニルへの異性化反応は起らない。

Eisenmann³⁾はコバルトカルボニルを触媒としプロピレンオキシド、メタノール、一酸化炭素を反応させると、 β -オキシ酪酸エチルがほぼ95%の収量で得られると報告している。このようなプロピレンオキシドの例から判断すると、本反応におけるオレフィンオキシドの $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{smallmatrix}$ 結合がカルボニル化される方向は一般に極めて選択的であると解される。

* β -オキシブチリルコバルトカルボニルのヨウ素・アルコール分解により生成すると考えられる。

(4) シクロヘキセンオキシド

シクロヘキセンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応を検討し、実験結果を表5-3、図5-3に示した。

表5-3 シクロヘキセンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験番号 | 反応条件*1 | | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 生成物*2 mol./mol.- HCo(CO) ₄ |
|------|---------|--------------------------|------------|--|---|
| | 温度 ℃ | シクロヘキセン オキシド モル比*3 | 時間 min. | | |
| 18 | 0 | 2.7 | 155 | 0.79 | 0.58 |
| 19 | 0 | 4.5 | 95 | 0.80 | 0.57 |
| 20 | 25 | 2.7 | 60 | 0.42 | 0.1 |
| 21 | -30 | 2.7 | 260 | 0.72 | 0.63 |

*1 一酸化炭素常圧

*2 2-オキシシクロヘキサノカルボン酸エチル

*3 シクロヘキセンオキシド mol./mol. HCo(CO)₄

シクロヘキセンオキシドも0℃、一酸化炭素常圧下でコバルトヒドロカルボニルと容易に反応した。しかもシクロヘキセンオキシドはプロピレンオキシドに比してかなり容易に反応する。図5-2、5-3の吸収曲線によって比較すると、前者の場合ではモル比2.7の場合、約150分で0.8mol.の一酸化炭素が吸収されるのに対し、後者では、240分を経ても0.4mol.のガスが吸収されるに過ぎない。明らかに internal オレフィンオキシド構造を有するシクロヘキセンオキシドの方がプロピレンオキシドよりも反応性が大きく、反応初期におけるガス吸収速度の比をとると、両者の場合およそ5:1となった。この結果は反応性の順序がオレフィンの場合と丁度逆になっていることを示す。すなわちコバルトヒドロカルボニルとオレフィンの反応においては、オレフィンの反応性は一般に terminal > internal > cyclic の順に減少

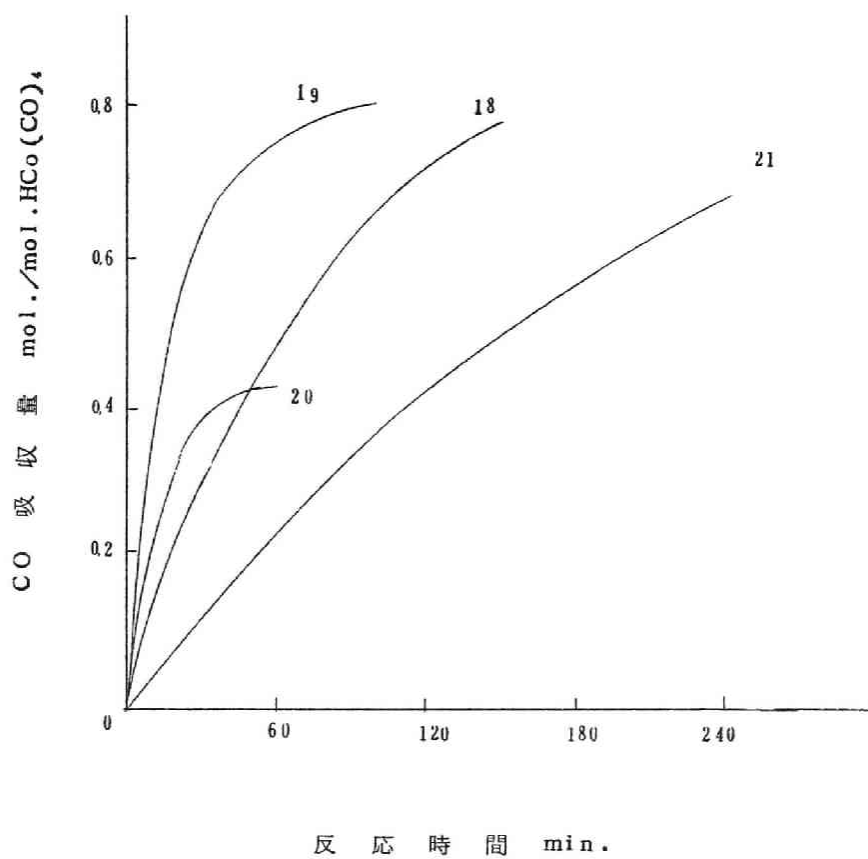


図5-3 一酸化炭素吸収曲線

シクロヘキセンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

数字 18-21 : 実験番号 (表5-3と共通)

することが知られている。⁶⁾ 例えば、1-ヘキセン、2-ヘキセンならびにシクロヘキセンの各反応性は一酸化炭素吸収速度を基にすると大凡10:3:1の割合である。

表5-3に示すように、主生成物として2-オキシシクロヘキサノールが比較的好収率で得られた。シクロヘキセンオキシドのモル比ならびに反応温度は本反応に対してプロピレンオキシドの場合と同様の影響をおよぼした。

(5) スチレンオキシド

スチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応を検討し、実験結果を表5-4、図5-4に示す。

表5-4 スチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

| 実験番号 | 反 応 条 件 | | | | 一酸化炭素 吸 収 量 mol./mol.- HCo(CO) ₄ | 生 成 物 | |
|------|---------|----------|----------------------|-------------|--|--|--|
| | 雰囲気 | 温 度 ℃ | スチレン オキシド モル比* | 時 間 min. | | α-フェニル エチルアル コール mol./mol.- HCo(CO) ₄ | β-フェニルエチル アルコール mol./mol.- HCo(CO) ₄ |
| 22 | CO | 0 | 1.0 | 190 | 0.20 | 0.17 | 0.10 |
| 23 | CO | 25 | 1.0 | 80 | 0.20 | 0.19 | 0.12 |
| 24 | CO | 0 | 2.0 | 180 | 0.32 | 0.19 | 0.09 |
| 25 | CO | 0 | 4.0 | 80 | 0.49 | — | — |
| 26 | CO | 0 | 6.0 | 60 | 0.52 | — | — |

* スチレンオキシド mol./mol. HCo(CO)₄

* 生成物のトルエン溶液の赤外線吸収スペクトルは 3600 cm^{-1} ならびに 1735 cm^{-1} の位置に強い吸収を示した。生成物のガスクロマトグラフィー保持時間はヨウ素・アルコール分解においてアルコールの分子量が大きくなるにつれて長くなった。

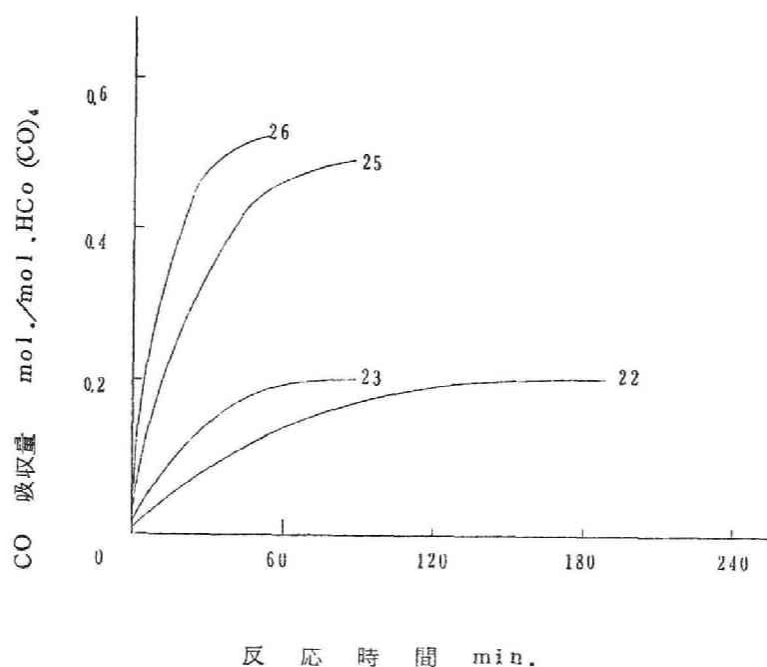


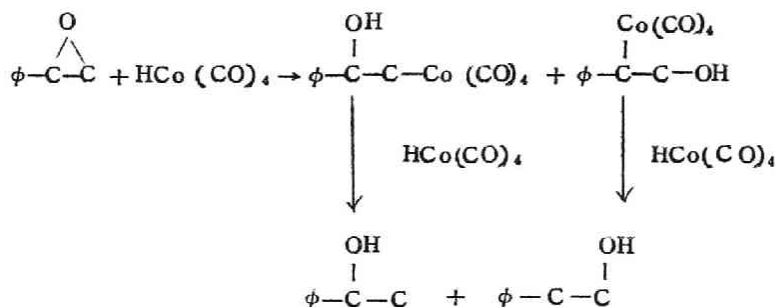
図5-4 一酸化炭素吸収曲線

スチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応

数字 : 実験番号 (表5-4)

本反応において、スチレンオキシドは 0°C 、一酸化炭素常圧下で容易にコバルトヒドロカルボニルと反応するが、他のオレフィンオキシドとは異なった特異な反応挙動を示した。

図5-4に示すようにスチレンオキシドのモル比が1~2の場合、一酸化炭素の吸収は0.2~0.3モルに達して停止した。この反応における主生成物は α -および β -フェールエチルアルコールであり、スチレンオキシドの還元が比較的容易に起こったことを示している。還元は次のような径路を経るものと考えられる。



したがって反応は、2種のオキシアルキルコバルトカルボニルを経由し、この場合スチレンオキシドに対するコバルトヒドロカルボニルの付加の方向は二通りあると考えられる。一方、プロピレンオキシドの場合には、前節に述べたように、 β -オキシブチルコバルトカルボニルが選択的に得られることから、この場合ローブチル構造を与えるような付加反応のみが起ると解される。したがって、フェニル基は水素添加すなわちアルコールの生成を容易にするばかりでなく、コバルトヒドロカルボニルの付加の方向にも影響をおよぼしている。

スチレンオキシドの濃度を大きくすると、一酸化炭素吸収量も増加した。スチレンオキシドのモル比4.0の場合、約0.5 mol.のガス吸収が認められた。しかしモル比を6.0に増加しても吸収量はこれ以上増加しない。これらの場合、スチレンオキシドのカルボニル化反応が生起しているものと思われるが、反応生成物の分析操作中に黒色タール状物質が生じて分析ができなかった。このものは過剰のスチレンオキシドの重合物と思われる。

(6) エピクロルヒドリン

エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応を検討し、その実験結果を表5-5ならびに図5-5に示す。

エピクロルヒドリンはこれまでにあったオレフィンオキシドに比してコバルトヒドロカルボニルとの反応性が著しく劣っている。

表に示したようにプロピレンオキシドが容易に反応した条件（モル比5、反応温度0°～25°C、一酸化炭素常圧、反応時間3時間）下では、エピクロルヒドリンの場合、一酸化炭素の吸収は認められなかった。しかしエピクロルヒドリンの濃度を大きくしてモル比を30にすると、ガスの吸収が認められ4時間で0.6 mol.に達した（図5-5）。

表5-5 エピクロルヒドリンとコバルトドロカルボニルとの反応

| 実験番号 | 反 応 条 件 | | | | 一酸化炭素 吸収量 $\text{mol.}/\text{mol.}-\text{HCo}(\text{CO})_4$ | 生 成 物 *2 $\text{mol.}/\text{mol.}-\text{HCo}(\text{CO})_4$ |
|------|---------|---------|-------------------------|-------------|---|---|
| | 雰囲気 | 温度 ℃ | エピクロル ヒドリン モル比 *1 | 時 間 min. | | |
| 27 | CO | 0 | 5 | 270 | 0 | 0 |
| 28 | CO | 25 | 5 | 240 | 0 | 0.1 |
| 29 | CO | 0 | 30 | 300 | 0.60 | 0.4 |
| 30 | CO | 0 | 45 | 330 | 0.55 | 0.4 |

*1 エピクロルヒドリン $\text{mol.}/\text{mol.}-\text{HCo}(\text{CO})_4$

*2 α -クロル- β -オキシ酪酸エチル

この反応により α -クロル- β -オキシ酪酸エチルが主生成物として得られた。この結果からエピクロルヒドリンの場合も、コバルトドロカルボニルの付加の方向はプロピレンオキシドの場合と同じであって、 n -ブチリル構造のコバルトカルボニルを選択的に生成するものと解される。

* 生成物のトルエン溶液の赤外線吸収スペクトルは 1740 cm^{-1} の位置に強い吸収を示した。生成物のガスクロマトグラフィー保持時間はヨウ素・アルコール分解において、アルコールの分子量が大きくなるにつれて長くなった。生成物（エステル）のトルエン溶液に水酸化カリウムを加えて、良くかきまぜた後上ずみをガスクロマトグラフィーにより分析すると、はじめのエステルのピークが消失し、新しいピークが得られた。この事実から、このエステルはクロルヒドリン構造を有していると推定された。

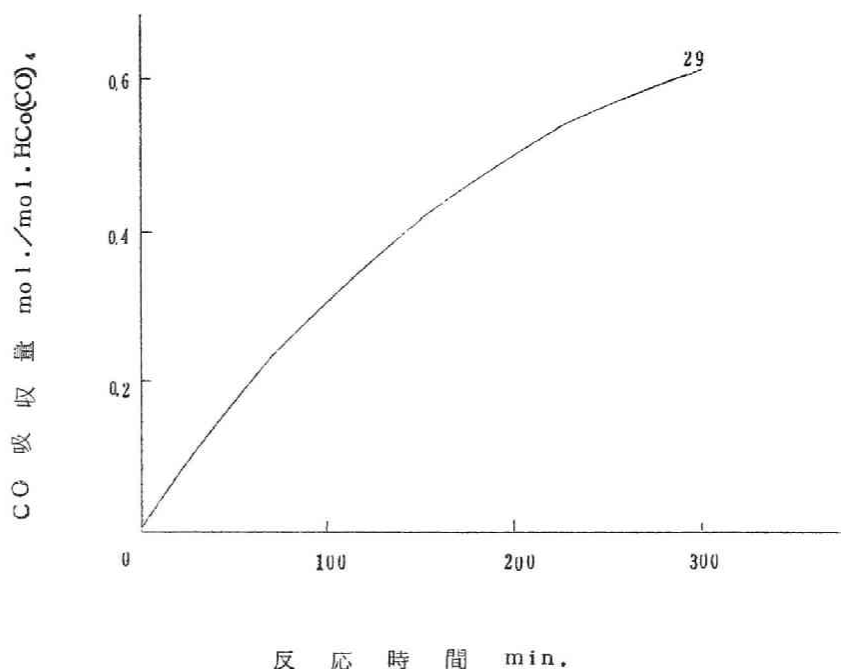


図5—5 一酸化炭素吸収曲線 ——

エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応

29 : 実験番号 (表5—5)

一酸化炭素吸収曲線を基にすると、エピクロルヒドリンのコバルトヒドロカルボニルとの反応性はプロピレンオキシドのその数十分の一である。オレフィンオキシドの反応性については、例えばこれらオレフィンオキシドとアンモニアならびに過塩素酸との各反応性は次のようである。

アンモニアとの反応 — エピクロルヒドリン 4 > プロピレンオキシド 1

過塩素酸との反応 — エピクロルヒドリン 1 < プロピレンオキシド 70

したがって、これら2種のオレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応性の順序は過塩素酸の場合と一致しており、この点からコバルトヒドロカルボニルは本反応において酸と

して作用しているものと推定される。

(7) オレフィンオキシドとオレフィンとの反応性の比較

コバルトヒドロカルボニルとの反応におけるオレフィンオキシド、オレフィンの反応性を比較するために、前節ならびに第3章において得られた一酸化炭素吸収曲線の代表的なものを一括して図5-6に示した。

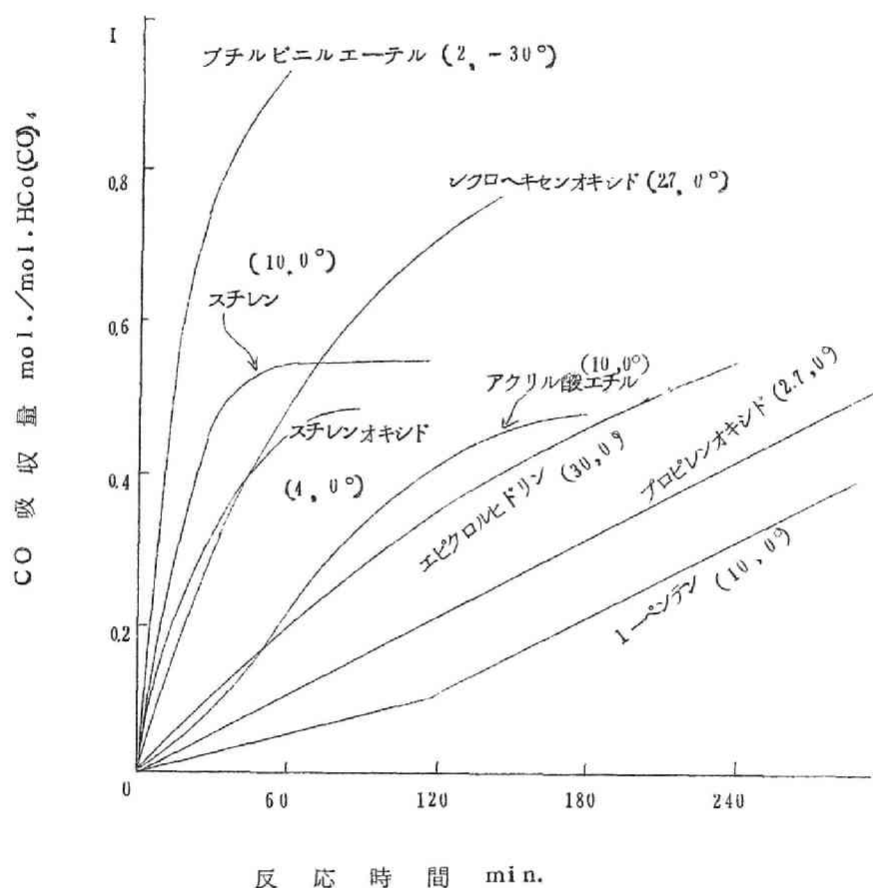


図5-6 一酸化炭素吸収曲線

各種オレフィンオキシドならびにオレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応

(,) = (オレフィンオキシドあるいはオレフィン $\text{mol.} / \text{mol. HCo(CO)}_4$, 反応温度)

*
これら吸収曲線を基にすると、オレフィンオキシド、オレフィンの反応性は次の順序に減少する。

n-ブチルビニルエーテル 10^3 > シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド 600 > プロピレンオキシド 30 > エチレンオキシド > スチレン 20 > アクリル酸エチル 5 > 1-ペンテン 1 > エピクロルヒドリン $\sim \frac{1}{2}$ ($>$ シクロヘキセン $\frac{1}{10}$)

すなわち、スチレンオキシドはスチレンよりも反応性は数十倍大きく、シクロヘキセンオキシドはシクロヘキセンの数千倍も反応性に富み、またプロピレンオキシドは1-ペンテンに比して約30倍も反応性が大きい。

これらの結果から、コバルトヒドロカルボニルとの反応においてオレフィンオキシドは一般にオレフィンよりもはるかに容易に反応するものと推定される。これに関連して、著者はプロピレンオキシドは通常のオレフィンのオキシ反応温度 (120°C) よりも低い温度 ($80\sim 90^\circ$) で容易にヒドロホルミル化を受けることを認めた。このことに関しては第7章において述べる。

5.3 まとめ

コバルトヒドロカルボニルと各種オレフィンオキシドの反応を詳細に検討した。実験結果を要約すると次の通りである。

(1) オレフィンオキシドは一般に容易にコバルトヒドロカルボニルならびに一酸化炭素と 0°C 、常圧下で反応し、相当する β -オキシアルコキシコバルトカルボニルを与える。

エチレンオキシドから好収率で β -オキシプロピオニルコバルトカルボニルが生成された。プロピレンオキシドからは β -オキシ-n-ブチリル構造の化合物のみが得られ、 α -メチル- β -オキシプロピオニルコバルトカルボニルは得られず、プロピレンオキシドの α 位置の炭素が選択的にカルボニル化される。エピクロルヒドリンの場合にも γ -クロル- β -オキシ-n-ブチリル構造の化合物のみが得られる。スチレンオキシドは比較的容易に還元される。スチレンオキシドの濃度が小さいと、還元反応が主に生起し、2ケのフェニルエチルアルコールを好収率で与え、スチレンオキシドの濃度が増大するにつれ、カルボニル化反応も増加するが、その反応生成物の構造は不明である。

(2) オレフィンオキシドの反応性は次の順序に減少する。

* 反応初期における一酸化炭素吸収速度を比較した。

シクロヘキセンオキシド>プロピレンオキシド>> エピクロルヒドリン

このことから、一般に internal オレフィンオキシドは terminal オレフィンオキシドよりも反応性に富むと解される。この反応性の順序はオレフィンについて認められている順序と丁度逆になっている。

(3) オレフィンオキシドはオレフィンよりも容易にコバルトヒドロカルボニルと反応する。

(4) プロピレンオキシド、エピクロルヒドリンとアンモニア、過塩素酸、コバルトヒドロカルボニルとの各反応における両者のオレフィンオキシドの反応挙動を基にすると、コバルトヒドロカルボニルは本反応において酸として作用していると推定される。

文 献

- 1) W.Bird, Chem.Revs., 62, 283 (1962) .
- 2) M.Seon & J.Leleu, U.S.Pat.2,782,226 (1957) .
- 3) J.L.Eisenmann, R.L.Yamartino & J.F.Howard Jr., J.Org. Chem., 26, 2102 (1961) .
- 4) W.A.McRae & J.L.Eisenmann, U.S.Pat.3,024,275 (1962) .
- 5) H.Nienburg & G.Elschnigg, German Pat.1,066,572 (1959) .
- 6) M.Orchin, K.Kirch & I.Goldfarb, J.Am.Chem.Soc., 78, 5450 (1956) . I.Wender, H.W.Sternberg & M.Orchin, *ibid.*, 75, 3041 (1953) . P.Pino, R.Ercoli & F.Calderazzo, Chim. e Ind. (Milan) 37, 783 (1955) . L.Kirch & M.Orchin, J.Am.Chem.Soc., 80, 4428 (1958) : 81, 3597 (1959) . G.I.Karapinka & M.Orchin, J.Org.Chem., 26, 4187 (1961) . R.F.Heck & D.S.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 82, 4438 (1960) : 83, 4023 (1961) : 84, 2499 (1962) : Chem. & Ind., 1960, 467 .
- 7) R.F.Heck, J.Am.Chem.Soc., 85, 1460 (1963) .
- 8) Gilman & Blatt, "Organic Syntheses," Coll.Vol.I, 494 (1958) .
- 9) R.E.Parker & N.S.Isaacs, Chem.Revs., 59, 737 (1959) .

第6章 オレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応における有機ならびに無機添加物の影響

6.1 まえがき

前章においてはオレフィンオキシドが容易にコバルトヒドロカルボニルおよび一酸化炭素と反応して、主にβ-オキシアシルコバルトカルボニルを生成することを明らかにした。この種のコバルトヒドロカルボニルの反応に関する溶媒の影響については、これまでに研究されたことがないが、オレフィンのオキシ反応における溶媒の影響については若干の報告^{1)~7)}がある。Wender¹⁾らはシクロヘキサンのオキシ反応速度は溶媒によって異なり、アルコール>芳香族炭化水素>脂肪族炭化水素の順序に減少することを示した。加藤²⁾らもアクリロニトリルのオキシ反応はアルコールを溶媒に使用するとベンゼンの場合に比べて約5倍も速くなることを認め、この理由を考察して、コバルトヒドロカルボニルのジオクタカルボニルからの生成速度がアルコール溶媒中ではベンゼン溶媒の場合よりも速いためであると推論している。また、オキシ反応において、有機塩基^{3)~5)}、芳香族酸⁶⁾、有機オウ化合物⁷⁾、ならびに金属⁸⁾を添加すると反応が促進されることが認められている。岩永⁴⁾らはアクリル酸メチルのオキシ反応において、ピリジンならびにその同族体を添加すると反応は3~4倍も速くなると報告しており、森川⁷⁾はシクロヘキサンのオキシ反応の場合にチオアルコールが反応促進作用を有することを認めた。

本研究においてはコバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシド、一酸化炭素の反応について各種有機ならびに無機化合物の添加の影響を検討し、本反応が一連の有機ならびに無機化合物により著しく促進されることを明らかにした。

6.2 コバルトヒドロカルボニルとプロピレンオキシドとの反応における各種有機化合物の添加の影響

(1)

かきまぜ機 50 ml.、滴下ロータおよび試料注入用ゴム栓を付した100 ml.の4ツ口フラスコを500 ml.のガスビュレットに連結し、系内を一酸化炭素で置換する。フラスコ内にコバルトヒドロカルボニルのトルエンまたはn-ヘキサン溶液(0.09 M) 50 ml.を注射器

を用いて注入し、反応系を所定温度に保ち、かきまぜながらオレフィンオキシドならびに各種有機化合物の所定量を注射器を用いて注入し、所定時間反応させた。コバルトヒドロカルボニル溶液の調製法は第2章と同様に行ない、反応生成物の分析は第5章と同様に行なった。すなわち反応後、エチルアルコール4 ml.とヨウ素飽和トルエン溶液を過剰に加えて、生成しているアシルコバルカルボニルを対応するカルボン酸エステルに変え、ガスクロマトグラフィーにより定量し、なお赤外線吸収スペクトルによりエステルであることを確かめた。

プロピレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリンならびにその他の有機試薬は市販品を使用した。なお試薬はガスクロマトグラフィーにより不純物を含まないことを確かめた。

(2) エチルアルコールの反応促進作用

プロピレンオキシドは低温において容易にコバルトヒドロカルボニルおよび一酸化炭素と反応し、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルを与えることは前章に述べた通りである。その際、反応速度はプロピレンオキシドの濃度の自乗には \propto 比例し、濃度が小さくなると反応は著しく遅くなった。

本実験では、プロピレンオキシドの濃度の小さい場合を特に選び、有機化合物添加の影響を検討した。全実験を通じてプロピレンオキシドの濃度を $1.6 \text{ mol. (mol./mol. HCo(CO)}_4\text{)}$ 以下単に mol. と記したものはすべて mol. HCo(CO)_4 当りの値である。)とした。この場合添加物なしでは 0°C 、一酸化炭素常圧の条件の下で、反応時間3時間ほどで僅か 0.1 mol. の一酸化炭素の吸収が起こるに過ぎなかった。なお以下の反応は特にことわらぬ限りトルエン溶媒中で行なった。

次に本反応においてエチルアルコールの添加の影響を検討した。実験結果を表6-1ならびに図6-1、6-2、6-3、6-4に示した。

図6-1は 0°C の反応における一酸化炭素吸収量と反応時間の関係をプロットしたものである。この図によるとエチルアルコールの添加によって、一酸化炭素の吸収は著しく促進されることがわかる。

図6-1、No.1の吸収曲線は、反応の開始時に 0.5 mol. のエチルアルコール、さらに反応の進行途上の点a、bにおいて 0.5 mol. 、 1.0 mol. のエチルアルコールをそれぞれ添加した際に得られたものである。この結果を添加物なしの場合に得られる吸収曲線Aと比較すると、最初の 0.5 mol. のエチルアルコールの添加により一酸化炭素の吸収の速さは10倍近くも増大

* 反応初期における吸収速度。以下、ガス吸収の速さの比較には初期吸収速度を用いた。

表6-1 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
エチルアルコールの添加の影響

| 実験 番号 | *1 反 応 条 件 | | エチルアルコール | 一酸化炭素 | 生 成 物 | |
|----------|---------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | 温 度 ℃ | 時 間 min | 添 加 量 | 吸 収 量 | *2 エ ス テ ル | *3 ア ル デ ヒ ド |
| | | | mol./mol. HCo(CO) ₄ | mol./mol. HCo(CO) ₄ | mol./mol.HCo(CO) ₄ | |
| A | 0 | 180 | 0 | 0.10 | 0.1 | — |
| 1 | 0 | 250 | 0.5+1.5 ^{*4} | 0.80 | 0.34 | — |
| 2 | 0 | | 1.0 | | | — |
| 3 | 0 | 50 | 2.0 | 0.93 | 0.49 | — |
| 4 | 0 | 50 | 3.0 | 0.88 | 0.47 | — |
| 5 | 0 | 80 | 4.0 | 0.87 | 0.40 | 0.05 |
| 6 | -30 | 155 | 2.0 | 0.93 | 0.55 | — |
| 7 | -30 | 120 | 2.0 | 0.82 | 0.53 | — |
| 8 | -30 | 110 | 3.0 | 0.72 | 0.52 | — |
| 9 | -45 | 220 | 1.0 | 0.88 | 0.66 | — |
| 10 | -45 | 230 | 2.0+2.0 ^{*4} | 0.89 | 0.64 | 0.05 |
| 11 | -45 | 90 | 2.0 | 0.62 | 0.48 | — |
| 12 | -55 | 330 | 2.0 | 0.82 | 0.63 | — |
| *5 13 | 0 | 100 | 2.0 | 0.90 | 0.24 | — |
| *5 14 | -45 | 265 | 2.0+2.0 ^{*4} | 0.94 | 0.59 | — |
| *5 15 | 0 | 300 | 0 | 0.78 | 0.6 | — |

*1 一酸化炭素常圧、プロピレンオキシド 1.6 mol./mol. HCo(CO)₄

*2 β-オキシ酪酸エチル

*3 β-オキシブチルアルデヒド

*4 反応途中で添加した。

*5 ヘキサンを溶媒に使用した。プロピレンオキシド 6.2 mol./mol. HCo(CO)₄

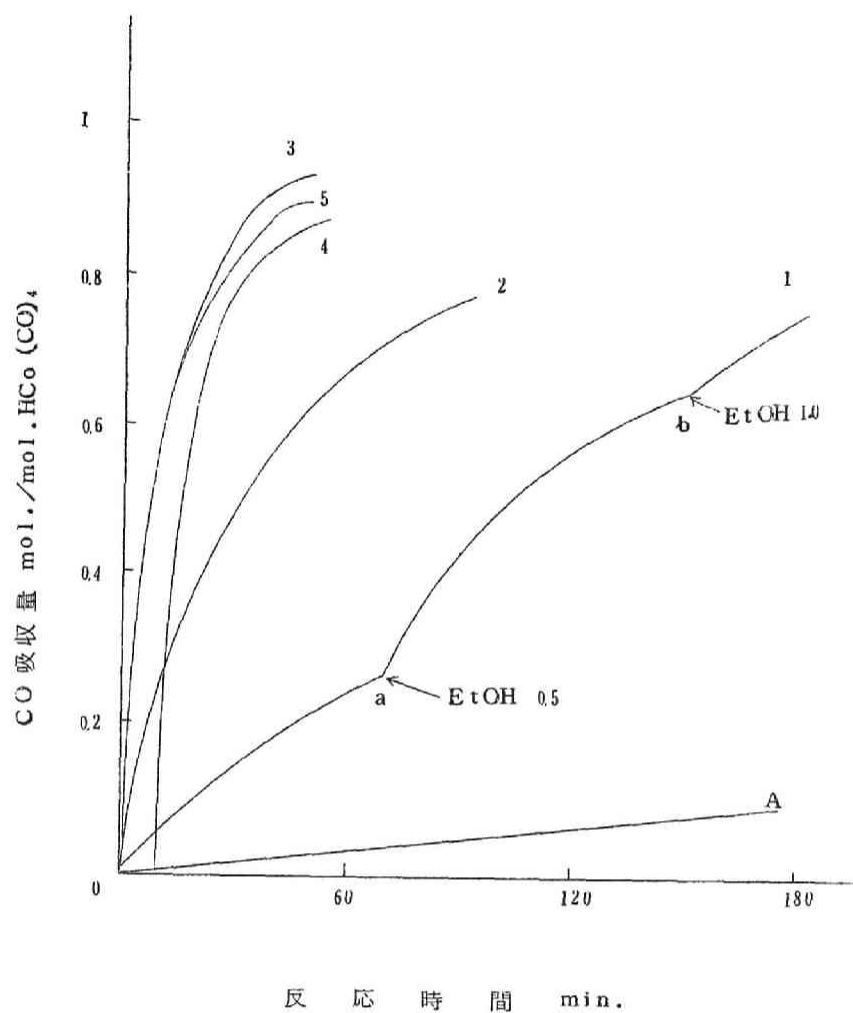


図6-1 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応 (0°C) における
エチルアルコールの添加の影響

A, 1-5 : 実験番号 (表6-1と共通)

点 a, b : エチルアルコール 0.5, 1.0 mol. / mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$
を加えた。

した。また点 a, b において添加されたエチルアルコールによってもガス吸収が促進されていることは明らかである。

図6-1, Na2, 3, 4, 5の吸収曲線は反応の開始時にそれぞれ1.0, 2.0, 3.0, 4.0mol.のエチルアルコールを添加した際に得られたものである。これらの結果によると1.0mol.のエチルアルコールの添加によりガス吸収の速さは約40倍も増大し、また2.0mol.以上のエチルアルコールにより約120倍も増大した。すなわち、エチルアルコールのガス吸収促進作用は添加量が2.0mol.以下では、その添加量を増加するにつれて増大し、2.0mol.以上ではその作用は変わらない。なおコバルトヒドロカルボニルとエチルアルコール、あるいはプロピレンオキシドとエチルアルコールとの各反応では一酸化炭素の吸収は認められなかった。

表6-1に示すように、これらの反応における主生成物は β -オキシ酪酸エチルである。他に少量の β -オキシブチルアルデヒドが得られたが、その他の化合物の生成はガスクロマトグラフ分析では認められなかった。すなわち、生成物の種類については前章に述べたようにエチルアルコールを添加しない場合と同じである。したがってエチルアルコールの添加によって、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応が促進されていると判断される。なお後節に述べるように反応途上においてオキシブチリルコバルトカルボニルのエチルアルコールによる分解反応は起こらないと推定される。

図6-2の吸収曲線は -30° , -45°C の低温において反応開始時に1.0~3.0mol.のエチルアルコールを添加した際に得られたものである。これらの結果から、エチルアルコールはこのような低温においても反応を促進していることがわかる。

-30° ~ -55°C における反応生成物も 0°C のときと変わらず主に β -オキシ酪酸エチルであるが、その収量は反応温度が低いほど増大した。一酸化炭素吸収量を基準にした β -オキシ酪酸エチルの収率は 0° , -30° , -45° ~ -55°C においてそれぞれ約50, 65, 75, 80%である。このように反応温度が高いほどエステルの収率が小さいのは、恐らく生成される β -オキシブチリルコバルトカルボニルの熱安定性が悪いために一部分解するためと解される。このような推論は一度 -45° において反応を終了させた後、反応系の温度を 0° に上げると生成物のエステルの収率が減少した事実によっても支持される。

以上の反応はすべてトルエン溶媒中で行なわれたものであるが、溶媒をn-ヘキサンに変えても、エチルアルコールの反応促進作用は同様に認められる。図6-3の吸収曲線はn-ヘキサンを溶媒としエチルアルコールを添加した際に得られたものである。この結果によると、n-ヘキサン溶媒 0°C において2.0mol.のエチルアルコールの添加によってガス吸収は実験A（トル

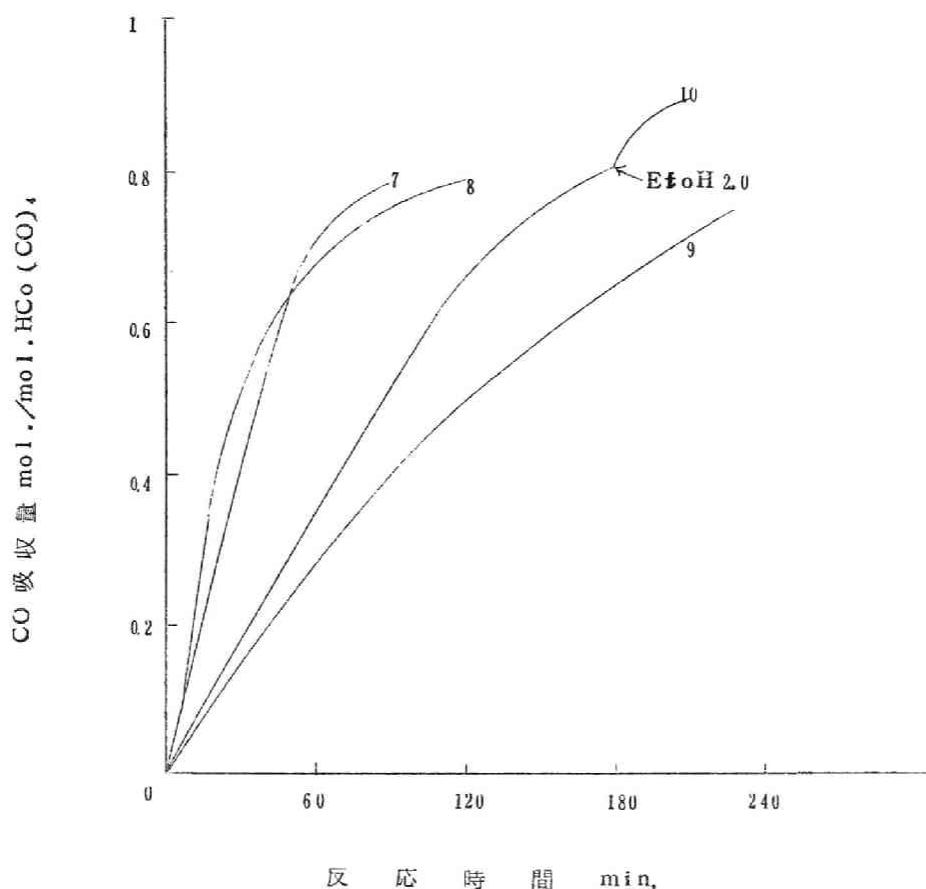


図6-2 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと HCo(CO)_4 との反応 ($-30, -45^\circ\text{C}$)

におけるエチルアルコールの添加の影響

7-10: 実験番号 (表6-1)

エン溶媒、添加物なし) の場合に比して約60倍も速く進行した。しかし前述のようにトルエン溶媒で2.0 mol. のアルコールを添加した場合には120倍も増大した。これら両者の場合の促進効果の差は溶媒の違いに帰せられる。この場合にも主生成物は β -オキシ酪酸エチルであって、トルエン溶媒のときと変わらない。

一方、トルエンならびにn-ヘキサンを各溶媒とし、添加物なしで 0°C 、プロピレンオキシドのモル比6.2の条件下で反応を行なうと、図6-4に示すようにトルエン溶媒の場合の方が一酸

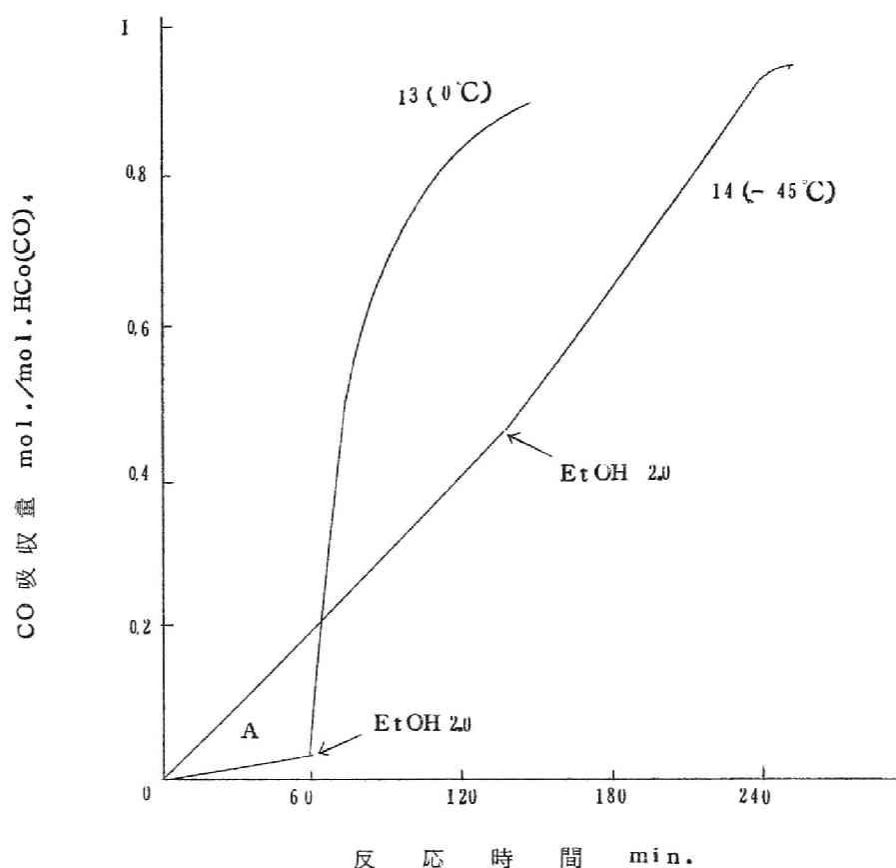


図6-3 一酸化炭素吸収曲線——

プロピレンオキシドと HCo(CO)_4 との反応におけるエチルアルコール添加の影響 (n-ヘキサン溶媒)

一酸化炭素の吸収の速さが約4倍も大きいことがわかる。この結果からコバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応速度は一般に溶媒によって著しく影響されると推定される。前述せるところとオレフィンのオキシ反応においても溶媒が反応速度に影響することが認められているが、^{2, 3)}上記の結果を基にすると、この場合にも溶媒は主にコバルトヒドロカルボニルとオレフィンとの反応に影響していると解される。

(3) 各種有機化合物の反応促進作用

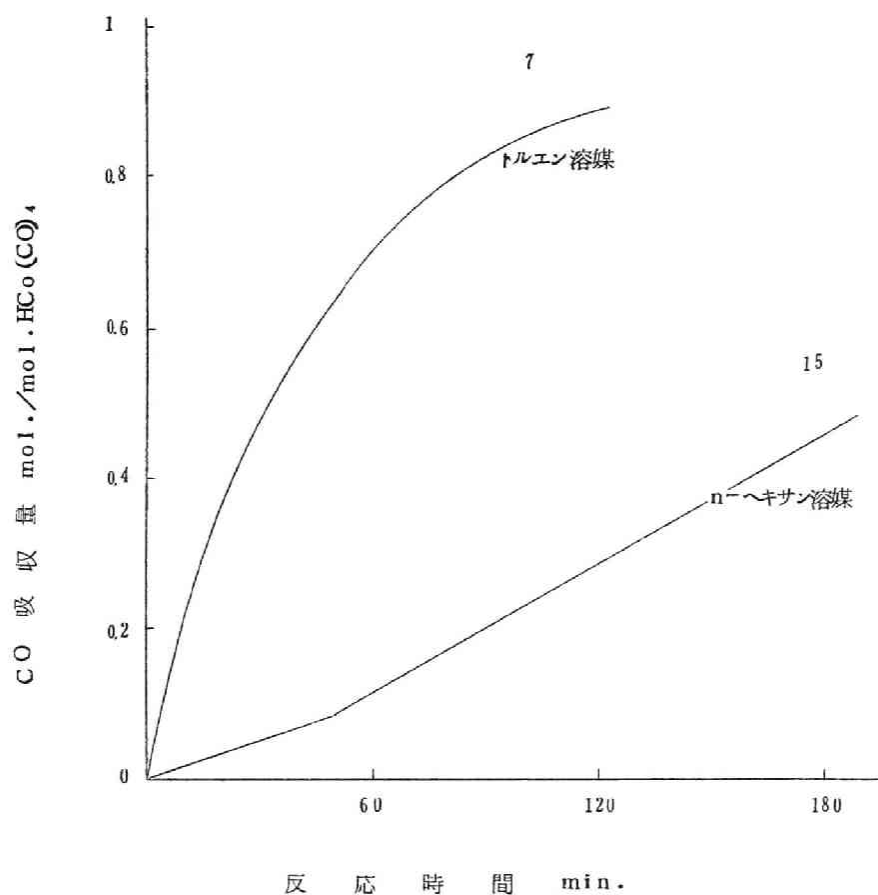


図6-4 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応における
溶媒の影響

プロピレンオキシド $6.2 \text{ mol. / mol. HCo}(\text{CO})_4$, 0°C

エチルアルコール以外の各種有機化合物の添加の影響を検討した。実験結果を表6-2に示した。これらの実験ではトルエンを溶媒とし 0°C において各種有機化合物をそれぞれ2.0あるいは 3.0 mol. 添加して、その影響を調べた。

これらの結果によると、エチルアルコール以外の種々の有機化合物の添加によっても、コバル

表6-2 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
各種有機化合物の添加の影響

| 実験 番号 | *1 添 加 物 | | | 一酸化炭素 | 一酸化炭素 | 生 成 物 ^{*3} |
|----------|------------------|------------------|--------------------------------------|--|--------------------|---------------------------------|
| | 反応 時間 min. | 名 称 | 量 mol./mol. HCo(CO)_4 | 吸収量 mol./mol. HCo(CO)_4 | 吸収 相 対 *2 速度 | mol./mol. HCo(CO)_4 |
| A | 180 | な し | — | 0.10 | 1 | 0.1 |
| 16 | 90 | エチルアルコール | 2.0 | 0.93 | 120 | 0.45 |
| 17 | 210 | エチレン glycol ヒドリン | 2.0 | 0.81 | 10 | — |
| 18 | 35 | n-ブチルアルコール | 3.0 | 0.87 | 120 | 0.48 ^{*4} |
| 19 | 40 | tert-ブチルアルコール | 3.0 | 0.53 | 120 | 0.32 |
| 20 | 180 | アセトン | 3.0 | 0.70 | 25 | 0.33 |
| 21 | 240 | クロロアセトン | 3.0 | 0.73 | 9 | — |
| 22 | 270 | アセチルアセトン | 3.0 | 0.81 | 14 | 0.40 |
| 23 | 150 | アセトフェノン | 2.0 | 0.49 | 12 | 0.29 |
| 24 | 265 | エチルエーテル | 2.0+2.0+2.0 | 0.71 | 6 | 0.43 |
| 25 | 180 | テトラヒドロフラン | 3.0 | 0.71 | 30 | — |
| 26 | 270 | アセタール | 3.0 | 0.86 | 17 | 0.42 |
| 27 | 210 | ベンツアルデヒド | 3.0 | 0.64 | 9 | — |
| 28 | 210 | 酢酸エチル | 3.0 | 0.86 | 12 | 0.42 |
| 29 | 180 | アセトニトリル | 3.0 | 0.61 | 12 | 0.43 |
| 30 | 50 | ニトロメタン | 3.0 | 0.06 | ~1 | — |
| 31 | 60 | フェノール | 2.0 | ~0 | — | — |

*1 一酸化炭素常圧, 0°C, プロピレンオキシド 1.6 mol./mol. HCo(CO)_4 , トルエン溶媒

*2 添加物のない実験Aのガス吸収(反応初期)の速さに対する各反応のガス吸収の相対的速さ.

*3 β -オキシ酪酸エチル

*4 β -オキシ酪酸エチル, 0.40 : β -ヒドロキシ酪酸ブチル, 0.08.

トヒドロカルボニルとプロピレンオキシドとの反応が促進され、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルが生成されるが、有機化合物の種類によって、その促進作用の程度が異なることがわかる。これらの場合、一酸化炭素吸収の速さは添加物なしの場合を基準にとると表のような値となる。この値によって、主な化合物の促進作用を比較すると、次のような順序で減少する。

エチルアルコール＝n-、tert-ブチルアルコール 120 倍>テトラヒドロフラン 30 倍>アセトン 25 倍>アセトニトリル＝酢酸エチル 12 倍>エチルエーテル 6 倍>添加物なし 1

すなわち、この中ではアルコールの促進作用が最大である。

これらの結果から、促進作用を有するのは、上記の化合物に限らず、その同族体すなわち各種アルコール、ケトン、エーテル、カルボン酸エステル、アルデヒド、ニトリルも含まれるものと推定される。

しかしフェノール、トリメタンなどは促進作用を持たない。このことから反応促進作用は上記化合物のルイス塩基性に原因していると考えられる。このような推論はエチレンクロルヒドリン、クロルアセトンの促進作用がそれぞれエチルアルコール、アセトンよりも著しく小さい事実によっても支持される。これらの場合塩素原子の負の誘導効果によりオキシ基、カルボニル基の塩基性が減少すると解される。

これらの反応の生成物は主に β -オキシ酢酸エチルである。ブチルアルコールを添加した際にもエチル^{*}エステルを主成することは生成される β -オキシブチリルコバルトカルボニルが反応中にアルコールによって分解されないことを示すものと考えられる。

6.3 コバルトヒドロカルボニルとスチレンオキシドとの反応におけるエチルアルコールの反応促進作用

前節においてコバルトヒドロカルボニルとプロピレンオキシドとの反応においてエチルアルコールが優れた添加促進作用を有することを述べた。本節においてはスチレンオキシドの場合についてエチルアルコールの添加効果を検討した。実験結果を表 6-3、図 6-5 に示した。

本実験ではスチレンオキシドのモル比^{**}1.2~1.4、反応温度 -45°C において 2.0 あるいは 3.0 mol. のアルコールを添加して、その影響を調べた。本条件下では添加物なしの場合、一酸化

* エチルアルコールを反応終了後ヨウ素と一緒に加えた。

** mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$

表6-3 スチレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
アルコールの添加の影響

| 実験 番号 | *1 反応条件 | | 添 加 物 | | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 生 成 物 | | |
|----------|-------------|-------------------------------|-----------|---|---|--|------------------------|--------------------|
| | 時 間 min. | スチレ ンオキ シド *2 モル比 | 名 称 | 量 mol./ mol. HC(CO) ₄ | | *3 エス テル mol./mol. HCo(CO) ₄ | α-フェニル エチル アルコール | β-フェニルエチル アルコール |
| 32 | 30 | 1.4 | なし | | 0 | — | — | — |
| 33 | 170 | 1.4 | エチルアルコール | 2.0 | 0.72 | — | — | — |
| 34 | 120 | 1.2 | エチルアルコール | 3.0 | 0.77 | 0.2 | 0.06 | 微 |
| 35 | 160 | 1.2 | プロピルアルコール | 3.0 | 0.82 | 0.2 | 0.06 | 微 |

*1 一酸化炭素常圧、-45°C、トルエン溶媒

*2 スチレンオキシド mol./mol. HCo(CO)₄

*3 α-フェニル-β- オキシプロピオン酸エステルあるいは
β-フェニル-β- オキシプロピオン酸エステル

炭素の吸収は認められなかった。しかし図6-5に示したようにエチルアルコールあるいはプロピルアルコールを添加すると、ガス吸収が容易に起こり、吸収量は約2時間ほどで0.8 mol.に達した。この結果から、スチレンオキシドの場合にもカルボニル化反応がアルコールの添加により促進されたと考えられる。前章に述べたようにスチレンオキシドは他のオレフィンオキシドに比べると、コバルトヒドロカルボニルにより水素化され易い。しかし、上記の場合アルコールはカルボニル化反応のみを選択的に促進していると判断される。

この反応の主生成物として少量のエステルが得られた。しかし、エステルの構造は不明である。

* 生成物のトルエン溶液の赤外線吸収スペクトルは1730cm⁻¹の位置に強い吸収を示した。ガスクロマトグラフ分析における生成物（エステル）の保持時間はヨウ素・アルコール分解においてアルコールの分子量が大きくなるにつれて長くなり、エチルエステルの保持時間はヒドロ桂皮酸エチルのそれよりも長かった。

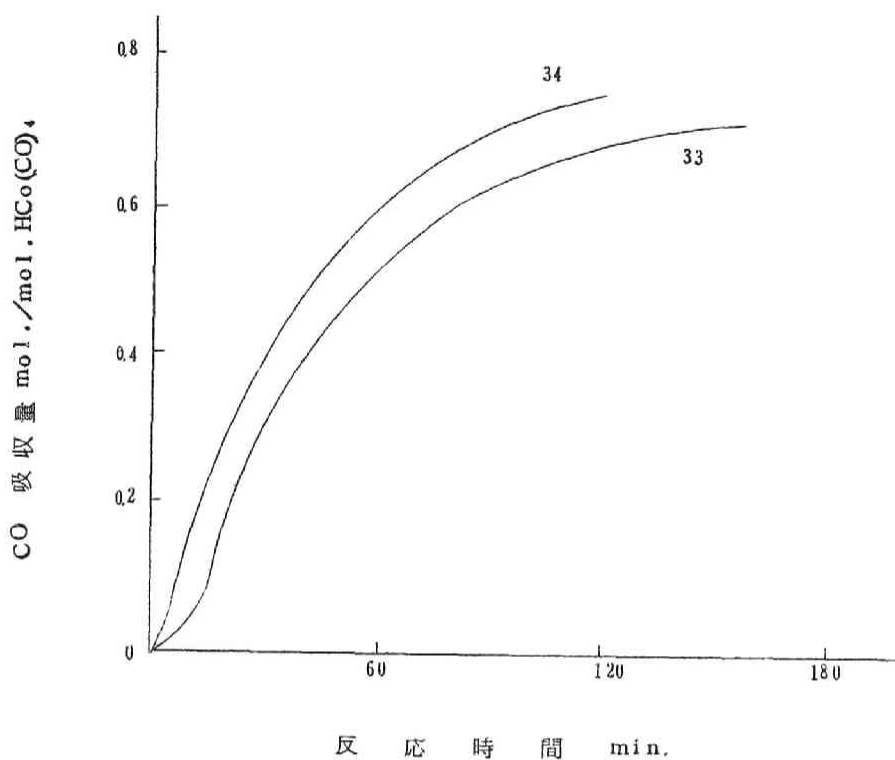


図6-5 一酸化炭素吸収曲線——

スチレンオキシドと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応 (-45°C)
におけるエチルアルコールの添加の影響

おそらく β -フェニル- β -オキシプロピオン酸、あるいは α -フェニル- β -オキシプロピオン酸のエステルであると思われる。この他に少量ながら α -フェニルエチルアルコールが生成された。エステルの収量が一酸化炭素吸収量に比して小さいのは相当するアシルコバルトカルボニル化合物の安定性が悪く、分解するためと考えられる。

6.4 コバルトヒドロカルボニルとエピクロルヒドリンとの反応におけるエチルアルコールの反応促進作用

エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応についてエチルアルコールの添加の影響を検討した。実験結果を表6-4、図6-6に示した。以下の実験はすべて0°C、トルエン溶媒中で行なった。

表6-4 エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
エチルアルコールの添加の影響

| 実験番号 | 反応条件 ^{*1} | | エチルアルコール 添加量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 一酸化炭素 吸収相 *2 対速度 | 生成物 ^{*3} mol./mol. HCo(CO) ₄ |
|------|--------------------|-----------------------|--|---|---------------------------|--|
| | 時間 min. | エピクロルヒドリン モル比 | | | | |
| 36 | 225 | 1.5 + 1.5 + 1.5 + 1.5 | 3.0 | 0.82 | — | 0.6 |
| 37 | 60 | 14.5 | 0 | 0.10 | 1 | — |
| 38 | 180 | 14.5 | 1.0 | 0.61 | 4 | 0.4 |
| 39 | 150 | 14.5 | 2.0 | 0.86 | 8 | 0.6 |
| 40 | 85 | 14.5 | 8.0 | 0.96 | 40 | 0.6 |
| 41 | 100 | 5.8 | 8.0 | 0.81 | 16 | 0.6 |
| 42 | 70 | 5.8 | 12.0 | 0.97 | 26 | 0.6 |
| 43 | 160 | 2.9 | 8.0 | 0.82 | 8 | 0.6 |

*1 一酸化炭素常圧，0°C。

*2 添加物のない実験37のガス吸収（反応初期）の速さに対する各反応のガス吸収の速さ。

*3 γ -クロル- β -オキシ酪酸エチル。

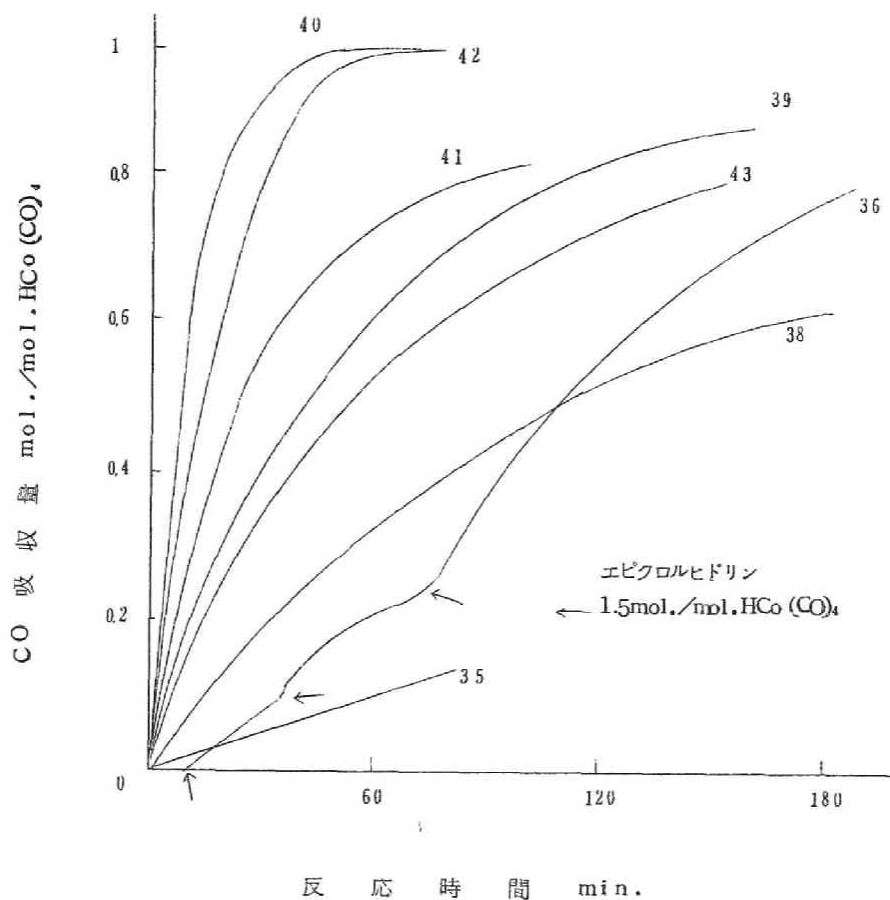


図6-6 一酸化炭素吸収曲線

エピクロルヒドリンとHCo(CO)₄との反応における

エチルアルコールの添加の影響

36-43 : 実験番号 (表6-4)

エピクロルヒドリンのコバルトヒドロカルボニルとの反応性は他のオレフィンオキシドに比べて著しく小さく、プロピレンオキシドの反応性の数十分の一に過ぎないことは前章に述べた通りであり、本実験の場合においてもエチルアルコールの添加に際して、前節におけるプロピレンオキシドの場合とは異なった結果が得られた。

図6—6Na 3 6の吸収曲線に明らかなように、エビクロルヒドリンのモル比1.5の場合、3.0 mol.のエチルアルコールを添加しても一酸化炭素の吸収は認められなかった。しかし、プロピレンオキシドの場合には同じ条件下でガス吸収はエチルアルコールの添加により120倍も速くなった。すなわちプロピレンオキシドの場合には充分であったアルコール量を添加しても、エビクロルヒドリンの場合には促進作用が認められない。この事実からアルコールの作用機構について次の二のことが指摘される。

I) エチルアルコールの作用はコバルトヒドロカルボニルを活性化することに寄与するのではなく、むしろII) オレフィンオキシド側を活性化するものと考えられる。

このような考えは、第3章において述べたようにオレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応においてアルコールが促進作用を持たないことから支持される。

図6—6Na 3 6の実験においてエビクロルヒドリンの量を逐次増加するにつれてガス吸収が起こった。

エビクロルヒドリンのモル比14.5とし、添加物なしの場合には反応時間60分で僅か0.1 mol.の一酸化炭素の吸収があるに過ぎないが、図6—6に示すように1molのエチルアルコールを添加すると明らかにガス吸収が促進され、添加物のないときの大凡4倍も速くなった。この場合生成物は添加物のない場合と変わらず、 α -クロル- β -オキシ酪酸のエステルが主に得られた。したがって、エチルアルコールは α -クロル- β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応を促進していると判断され、この場合にもエチルアルコールはカルボニル化反応を促進していることは明らかである。

本反応においてエビクロルヒドリンのモル比が14.5、5.8の各場合、一酸化炭素の速さはエチルアルコールの添加量にほぼ比例して増大した(実験38—42)。一方エチルアルコールの添加量を8.0 mol.と一定にした場合には、一酸化炭素吸収の速さはエビクロルヒドリンの量にほぼ比例して増大した。(実験40、41、43)これらの結果は本反応における一酸化炭素吸収の速さがエビクロルヒドリンならびにエチルアルコールの各濃度の一次に比例していることを示す。すなわち次式が成立する。

$$\begin{array}{l} \text{一酸化炭素} \\ \text{吸収速度} \end{array} \propto [\text{エビクロルヒドリン}] [\text{エチルアルコール}]$$

これらの場合にも α -クロル- β -オキシ酪酸エステルが主に生成された。

この反応に対するコバルトヒドロカルボニルの濃度の影響は明らかではないが、前記の反応式を参考にすると、エチルアルコールはエビクロルヒドリンとある種の活性なコンプレックスを形

成し、このものがより容易にコバルトヒドロカルボニルならびに一酸化炭素と反応してアシルコバルトカルボニル化合物を生成するものと考えられる。

しかしながら、プロピレンオキシドならびにスチレンオキシドの場合には、前記反応式で表わされるような関係は用いた反応条件下では認められなかった。しかしこれはこの両者が極めて反応性に富んでいるためであって、適当な反応条件の下では、例えば低温、低い濃度のような条件下で、同様の関係式が成立するものと思われる。

6.5 まとめ

コバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応における各種有機化合物の添加の影響を検討した。実験結果を要約すると次の通りである。

1) プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応において、エチルアルコールを少量 ($2\text{mol.}/\text{mol. HCo}(\text{CO})_4$ 以上) 添加すると、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応は著しく促進され、添加物のない場合に比べると反応は約 120 倍も速くなる。その他次のような各種官能基を有する有機化合物にも反応促進作用が認められた。n-, tert-ブチルアルコール、120 倍>テトラヒドロフラン、30 倍>アセトン、25 倍>酢酸エチル、アセトニトリル、12 倍>ベンツアルデヒド、9 倍>エチルエーテル、6 倍>添加物なし、1。

なお、これらの数値はいずれの場合にも反応初期における一酸化炭素吸収速度をとって比較した。これら化合物の同族体も反応促進作用を有するものと推定される。しかし、ニトロメタン、フェノールは促進作用を持たない。以上の化合物の促進作用はその Lewis 塩基性に基づくものと考えられる。

2) スチレンオキシドの場合にもエチルアルコールを少量添加するとカルボニル化反応は著しく促進される。しかし、この場合、水素添加反応は促進されない。

3) エピクロルヒドリンの場合にもエチルアルコールを添加すると、 γ -クロル- β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応が促進され、その際次式が成立する。
一酸化炭素吸収速度 $= k [\text{エピクロルヒドリン}] [\text{エチルアルコール}]$ すなわち、エチルアルコールの促進作用はその添加量に比例して増大する。

6.6 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応における各種

無機化合物の添加の影響

前節においてはコバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応に対する各種有機化合物の添加の影響について述べた。前章の結果によればオレフィンオキシドの反応は各種有機化合物、たとえばアルコール、ケトン、エーテル、カルボン酸エステルならびにニトリルなどを比較的少量添加することによって著しく促進され、 β -オキシアルコバルトカルボニルを主に与える。本節においては前節に関連してコバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応に対する種々の無機化合物の添加の影響を検討した。その結果、第Ⅰ族に属する銅ならび銀の無機化合物が反応促進作用を有することが認められた。無機ならびに有機化合物を同時に添加した場合の影響も検討した。

(1) 実験方法

かきまぜ機、50 ml.、滴下ロートおよび試料注入用ゴム栓を付した100 ml.の4ツ口フラスコを500 ml.のガスビュレットに連結する。フラスコ内に無機化合物の所定量をとり、系内を一酸化炭素で置換する。フラスコ内にコバルトヒドロカルボニルのトルエンまたは n -ヘキサン溶液(0.09M) 50 ml.を注射器を用いて注入し、反応系を0°Cに保ち、かきまぜながらオレフィンオキシドの所定量を注射器を用いて注入し、所定時間反応させた。生成物の分析は前節(6.2)と同様に行なった。

銀、銅ならびにその他の各種無機化合物は市販品を用いた。

(2) ハロゲン化銅ならびにハロゲン化銀の反応促進作用

コバルトヒドロカルボニルとプロピレンオキシドとの反応に対する、ハロゲン化銅ならびにハロゲン化銀の添加の影響を検討した。実験結果を表6-5ならびに図6-7に示した。なお、反応はすべて一酸化炭素雰囲気下、0°Cで行ない、プロピレンオキシドのモル比は前章と同様1.6とし、トルエン溶媒を使用した。

図6-7は一酸化炭素吸収量と反応時間の関係をプロットしたものである。この図の吸収曲線によれば、一酸化炭素の吸収は塩化第一ならびに第二銅などの添加によって著しく速くなっている。たとえば、添加物なしの場合には(実験1)、反応時間3時間で僅か0.1 mol.の一酸化炭素が吸収されるに過ぎないが、0.05 mol.*の塩化第二銅が存在すると、100分ほどで約0.7 mol.の一酸化炭素が吸収された(実験2)。この場合、約5分間ほどの誘導期間が認められたが、吸収曲線を基にすると一酸化炭素の吸収は実験1に比べると、約20倍も増大してい

* mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、以下単にmol.と記す。

表6-5 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
ハロゲン化銅ならびに塩化銀の添加の影響

| 実験 番号 | 添 加 物 | | *1 反応時間 min | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 一酸化炭素 吸収相対 *2 速度 | 生 成 物 *3 mol./mol. HCo(CO) ₄ |
|----------|--------------------------------------|--|-------------------|---|---------------------------|---|
| | 構造式 | 量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | | | | |
| 1 | なし | | 180 | 0.10 | 1 | 0.1 |
| 2 | CuCl ₂ | 0.05 | 140 | 0.70 | 20 | 0.50 |
| 3 | CuCl ₂ | 0.10 | 110 | 0.70 | 20 | 0.50 |
| 4 | CuCl ₂ | 0.20 | 160 | 0.77 | 20 | 0.60 |
| 5 | CuCl ₂ | 0.80 | 180 | 0.70 | 20 | 0.4 |
| 6 | CuCl | 0.05 | 210 | 0.81 | 20 | 0.5 |
| 7 | CuCl | 0.20 | 180 | 0.86 | 20 | 0.5 |
| 8 | CuCl | 0.20 | 150 | 0.75 | 20 | 0.4 |
| 9 | CuCl | 0.40 | 180 | 0.89 | 20 | 0.5 |
| 10 | CuI | 0.20 | 170 | 0.75 | 20 | 0.4 |
| 11 | CuCN | 0.20 | 260 | 0.75 | 15 | 0.5 |
| 12 | CuCl ₂ ·2H ₂ O | 0.20 | 180 | 0.73 | 15 | 0.4 |
| 13 | AgCl | 0.20 | 300 | 0.72 | 9 | 0.4 |
| *4 14 | CuCl | 1.2 | 400 | 0.72 | — | — |

*1 一酸化炭素常圧、0℃、プロピレンオキシド 1.6 mol./mol. HCo(CO)₄、トルエン
溶媒。

*2 添加物のない実験1のガス吸収（反応初期）の速さに対する各反応のガス吸収の速さ。

*3 β-オキシ酪酸エチル。

*4 プロピレンオキシドを加えない。

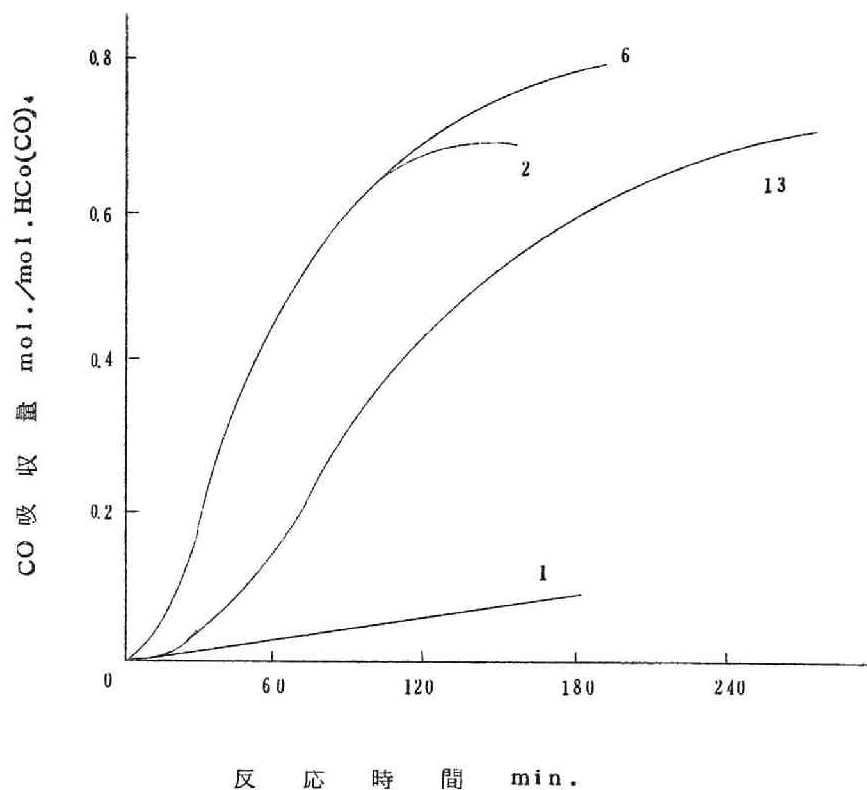


図6-7 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと HCo(CO)_4 との反応におけるハロゲン
化銅ならびに塩化銀の添加の影響

数字 : 実験番号 (表6-5と共通)

る。塩化第二銅の添加量を0.1, 0.2ならびに0.8 mol.と増加しても、一酸化炭素の吸収の速さは塩化第二銅を0.05 mol. 加えた場合と変わらなかった(実験3-5)。この事実から、この反応を促進するには第二銅を僅か約0.05 mol.添加するだけで充分であることがわかる。塩化第一銅を添加した場合にも同様にガスの吸収は20倍も速くなった(実験6-9)。これら

全実験を通じて約5分間の誘導期間が認められた。

表6-5の結果から、これらの反応における主生成物は β -オキシ酪酸エステルであって、第5章に述べた何も添加しない場合と変わらなかった。したがって、塩化第一ならびに第二銅の添加によって前章の有機化合物を添加した場合と同様 β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応が促進されていると判断される。

なお、コバルトヒドロカルボニル溶液に塩化第一銅のみを加えた場合にも一酸化炭素の吸収が認められた(実験14)。例えば、1.2 mol. の塩化第一銅を加えると、6時間で約0.9 mol.の一酸化炭素が吸収された。しかしながら、ガスクロマトグラフィによると有機化合物の生成は認められず、またヨウ素を加えて分解すると、発生するガス量は丁度コバルトヒドロカルボニルの分解により発生するガス量と吸収されたガス量の合計と一致した。一方、塩化第一銅と $\frac{1}{10}$ N塩酸水溶液の系でも容易に一酸化炭素の吸収が起り、塩化第一銅カルボニル ($\text{Cu}(\text{CO})\text{C}\ell^{10})$ が生成されるが、このものはヨウ素によって分解され一酸化炭素を発生した。これらの実験から、コバルトヒドロカルボニル—塩化第一銅系においても銅カルボニルが生成されていると推定される。しかしながら、コバルトヒドロカルボニルに塩化第二銅を加えた場合には、ガスの吸収が認められないので、塩化第一銅の促進作用は上記のようなカルボニル生成能とは無関係であると推定される。

ヨウ化第一銅、シアン化第一銅ならびに塩化第二銅の水和物 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) も塩化第一ならびに第二銅と同程度の促進作用を有している(実験10-12)。

塩化銀にも反応促進作用が認められたが、その程度は銅の場合の約 $\frac{1}{2}$ であって、約15分間の誘導期間が認められた(実験13)。

(3) 酸化銅ならびに酸化銀の反応促進作用

前項の結果によるとハロゲン化銅による促進作用はハロゲンの種類すなわちアニオンの種類にはほとんど影響されず、また、銅が+1価、+2価の場合でもその促進作用はほとんど変わらない。本項ではさらに銅ならびに銀の硫化物についても、プロピレンオキシドの反応における添加の影響を検討した。実験結果を表6-6ならびに図6-8に示した。

図6-8の結果から明らかなように、酸化第一ならびに第二銅の添加によっても一酸化炭素の吸収が著しく促進された。たとえば、0.005~0.10 mol. の酸化第一銅を加えると、ガスの吸収の速さは添加物なしの場合に比べると約75倍も増大し、また0.02~0.20 mol. の酸化第二銅を加えた場合には、ガス吸収の速さは約60倍も増大した。表6-6の結果はこれらの場合、いずれも主生成物として β -オキシ酪酸エステルが得られることを示している(実験25—

表 6—6 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
酸化銅ならびに酸化銀の添加の影響

| 実験 番号 | 添 加 物 | | 反応時間 ^{*1} min. | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol.— HCo(CO) ₄ | 一酸化炭素 吸 収 *2 相対速度 | 生 成 物 ^{*3} mol./mol.HCo(CO) ₄ |
|----------|-------------------|------------------------------------|----------------------------|--|----------------------------|--|
| | 構造式 | mol./mol.— HCo(CO) ₄ | | | | |
| 15 | Cu ₂ O | 0.001 | 120 | 0.73 | 40 | 0.4 |
| 16 | Cu ₂ O | 0.005 | 80 | 0.85 | 75 | 0.5 |
| 17 | Cu ₂ O | 0.05 | 60 | 0.70 | 72 | 0.5 |
| 18 | Cu ₂ O | 0.10 | 60 | 0.50 | 72 | 0.3 |
| 19 | CuO | 0.005 | 120 | 0.67 | 27 | 0.4 |
| 20 | CuO | 0.02 | 100 | 0.73 | 55 | 0.4 |
| 21 | CuO | 0.10 | 60 | 0.67 | 55 | 0.4 |
| 22 | CuO | 0.20 | 50 | 0.60 | 60 | 0.4 |
| 23 | Cu 粉 | 0.1 | 420 | 0.66 | 4 | 0.4 |
| 24 | Ag ₂ O | 0.10 | 130 | 0.53 | 27 | 0.3 |

* 1 一酸化炭素常圧、0°C、プロピレンオキシド 1.6 mol./mol.HCo(CO)₄、トルエン溶媒。

* 2 添加物のない実験 1(表 6—5) のガス吸収 (反応初期) の速さに対する各反応のガス吸収の速さ。

* 3 β—オキシ酪酸エチル。

27, 29—31)。したがって、酸化銅の場合にもβ—オキシブチリルコバルトカルボニルの生成が促進されているが第一および第二銅でその促進作用の程度が異なっている。しかし、酸化銅の促進作用はハロゲン化銅に比べると3〜4倍も大きい。実験 15ならびに 19にみられるように、酸化第一銅、酸化第二銅の量を減らし、それぞれ 0.001, 0.005 mol. とすると促進

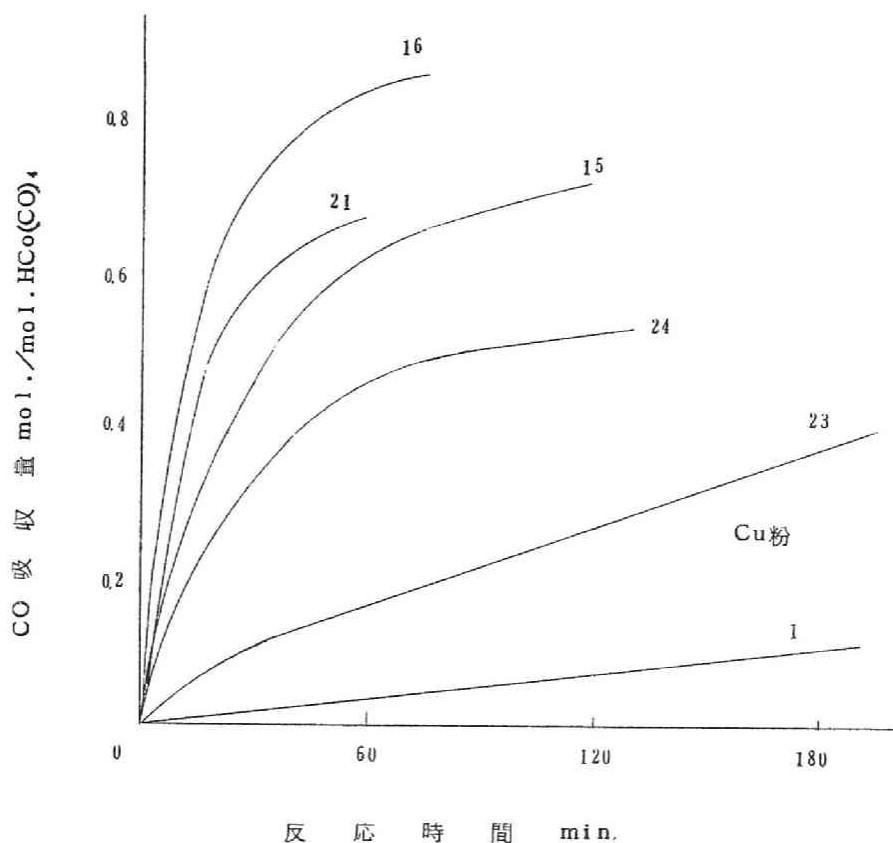


図6-8 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応における

酸化銅ならびに酸化銀の添加の影響

数字：実験番号（表6-5、6-6と共通）

作用も減少した。これらの結果からこの反応の促進には、酸化第一ならびに第二銅をそれぞれ僅か $0.001 \sim 0.005 \text{ mol.}$ 、 $0.005 \sim 0.02 \text{ mol.}$ 添加するだけで充分であることがわかる。

銅粉にも反応促進作用が認められたが、その程度はハロゲン化銅の約 $1/5$ であつた（実験

32)。

酸化銀も促進作用を有し、しかも塩化銀に比べると約3倍も大きい。この関係は酸化第二銅の促進作用が塩化第二銅に比べて約3倍大きいことと良く似ている。

なお、酸化銅ならびに酸化銀の場合には、図6-8に明らかなようにガス吸収において誘導期間は認められなかった。

(4) 各種無機化合物の添加の影響

銀ならびに銅の化合物に関連して、プロピレンオキシドの反応におけるその他の各種無機化合物の添加の影響を検討した。実験結果を表6-7ならびに図6-9に示した。

表の結果から $AlCl_3$ ならびに $SnCl_4$ も反応促進作用を有していることがわかる(実験27, 28)。 $AlCl_3$ の促進作用はハロゲン化銅に比べると約1.5倍ほども大きく、誘導期間も認められなかった。しかし、コバルトヒドロカルボニル溶液に $AlCl_3$ のみを加えると、溶液の色は黄色から薄い緑色に徐々に変化し、ガスの発生が認められた。この事実から、コバルトヒドロカルボニルは $AlCl_3$ によって分解されていると思われる。

KCl , $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ ならびに $NiCl_2$ などを添加した場合には、溶液の色も変わらず、反応促進作用も認められなかった。 $PdCl_2$ ならびに $TiCl_4$ を添加した場合には、溶液の色は黄色からそれぞれ黒褐色ならびに黒緑色にすみやかに変化した。ガスの吸収ならびに発生は認められず、 β -オキシ酪酸エチルも生成されなかった。カルボニル化反応以外の反応がなにか起こっているものと思われる。なお、 $AlCl_3$ が促進作用を有するのに対して Al_2O_3 には反応促進作用は認められなかった。

以上の研究によって、コバルトヒドロカルボニルとプロピレンオキシドの反応は、第1b族に属する銅、銀の化合物ならびに $AlCl_3$ によっても促進されることが明らかとなったが、その作用機構は不明である。

以上の実験ではすべてトルエン溶媒が用いられたが上記の無機添加剤はすべてトルエンには溶解しないものばかりである。反応液に僅か0.005 mol.の酸化第一銅(コバルトヒドロカルボニルのトルエン溶液(0.09M)50 ml.に酸化第一銅3.5 mgを加える)を加えた場合にも、溶液中に懸濁状の酸化第一銅が認められた。一方、前章に述べたアルコールなどの有機添加剤はトルエンに可溶であり、溶解性の点において、上記の無機化合物は前節に述べた有機化合物と著しく異なっている。したがって、無機化合物を添加した場合には反応は不均一反応であると思われる。なお、図6-9(実験25, 26)からわかるように、トルエンをそれぞれ酸化第一銅ならびに塩化第一銅と一緒に1時間還流し、銅の化合物を濾別した後、このトルエンを反応に使用し

表6-7 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応—
各種無機化合物の添加の影響

| 実験 番号 | 添 加 物 | | 反応時間 ^{*1} min. | 一酸化炭素 吸 収 量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 一酸化炭素 吸 収 *2 相対速度 | 生 成 物 ^{*3} mol./mol. HCo(CO) ₄ |
|------------------|---------------------------------------|--|----------------------------|---|----------------------------|--|
| | 構造式 | 量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | | | | |
| 25 ^{*4} | Cu ₂ O | 0 | 420 | 0.50 | 3 | 0.3 |
| 26 ^{*4} | CuCl | 0 | 300 | 0.35 | 2 | — |
| 27 | AlCl ₃ | 0.20 | 80 | 0.60 | 30 | 0.4 |
| 28 | SnCl ₄ | 0.2 | 320 | 0.47 | 5 | 0.2 |
| 29 | KCl | 0.20 | 90 | 0.05 | 1 | — |
| 30 | MgCl ₂ · 2H ₂ O | 0.1 | 60 | 0.03 | 1 | — |
| 31 | ZnCl ₂ | 0.2 | 240 | 0.1 | 1 | — |
| 32 | FeCl ₃ | 0.2 | 60 | 0.03 | 1 | — |
| 33 | NiCl ₂ | 0.2 | 60 | 0.04 | 1 | — |
| 34 | PdCl ₂ | 0.2 | 300 | 0 | — | — |
| 35 | TiCl ₄ | 0.2 | 150 | 0 | — | — |
| 36 | Al ₂ O ₃ | 0.2 | 90 | 0.05 | 1 | — |

*1 一酸化炭素常圧、0°C、プロピレンオキシド 1.6 mol./mol. HCo(CO)₄

*2 実験1(表6-5)のガス吸収の速さに対する各反応のガス吸収の速さ。

*3 β-オキシ酪酸エチル。

*4 Cu₂OあるいはCuClとトルエンを1時間還流し、銅の化合物を濾別した後、このトルエン(25ml.)を添加した。

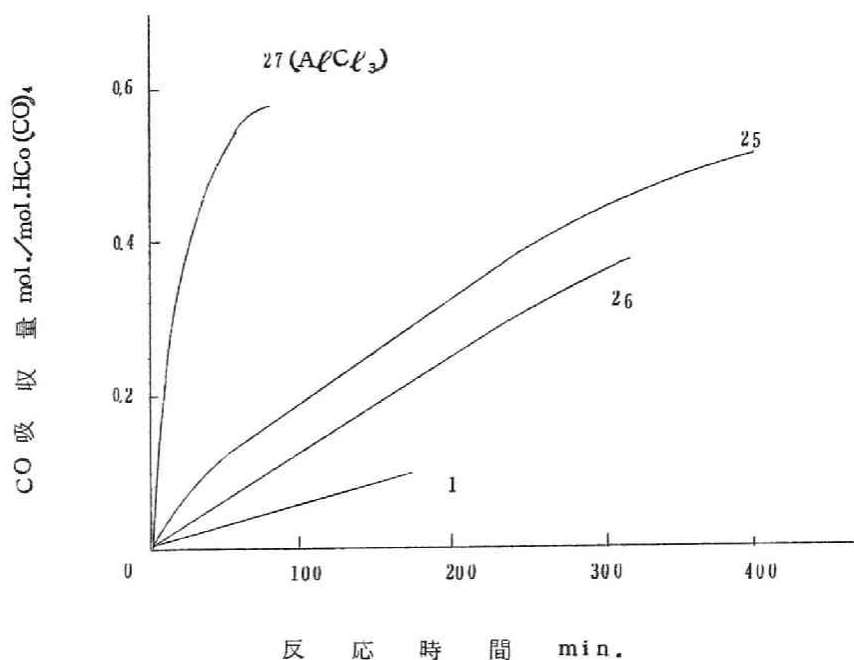


図6-9 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと HCo(CO)_4 との反応における

AlCl_3 の添加の影響

数字：実験番号（表6-7と共通）

でも僅かの反応促進作用が認められるに過ぎない。この事実によっても、無機の添加剤は固相のまままで作用していると思われる。

R.O.Colclough¹⁰⁾らの研究によるとエチレンオキシドならびにプロピレンオキシドの重合におけるルイス酸系金属ハライドの触媒活性は次の通りである。触媒としては AlCl_3 、 FeCl_3 、 TiCl_4 、 ZnCl_2 などが活性であり、 CuCl 、 CuCl_2 、 MgCl_2 、 NiCl_2 、 CoCl_2 などは不活性である。本反応において促進作用を有するのは、この中では AlCl_3 、 CuCl 、 CuCl_2 である。この点から、 CuCl などの反応促進作用と重合活性とは無関係なことがわかる。

しかしながら、コバルトヒドロカルボニルとアクリル酸エチルならびにスチレンの反応に酸化第一銅を加えても、反応促進作用ならびに生成物の組成の変化は認められず、オレフィンとオレ

フィンオキシドの場合とでは前節の有機化合物の場合と同様に、無機添加剤の挙動は著しく異なる。この点から上記の無機添加物はオレフィンオキシドを活性化していると推定され、酸素のような配位子を有するオレフィンオキシドと金属とから活性な配位錯体の生成されることなどが、促進作用の因をなしていると考えられる。

(5) 無機ならびに有機化合物を共に添加したときの反応促進作用

前節に述べた結果によると、プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応は各種有機化合物ならびに無機化合物の添加によって促進されるが、両化合物の反応時における状態は異なっている。すなわち、有機化合物の場合には均一反応であり、無機化合物の場合には不均一反応である。両者による促進作用は異なることが考えられる。この点に関連して、プロピレンオキシドの反応において塩化第一、第二銅ならびに酸化第一銅と各種有機化合物とをそれぞれ共に添加して、その影響を検討した。実験結果を表6-8ならびに図6-10に示した。

図6-10の結果から、塩化第一銅ならびエチルアルコールを共に添加すると、その促進作用は両者を単独に添加した場合よりもさらに大きくなることがわかる。0.1 mol.の塩化第一銅を添加すると一酸化炭素の吸収は20倍も早くなり、0.5 mol.のエチルアルコールを加えると6倍速くなるが、両者を一緒に加えると30倍にも達した(実験37)。また、塩化第一銅(20倍)と1.0 mol.のエチルアルコール(40倍)を組み合わせると、一酸化炭素の吸収は80倍も速くなった(実験38)。これらの場合にも β -オキシ酪酸エステルが比較的好収率で得られており、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応が促進されておる。上記の場合、30倍および80倍の値は塩化第一銅、エチルアルコールの個々の効果を加えた値、20+6倍、20+40倍よりも大きく、両者を組み合わせると相乗効果があることがわかる。

塩化第一銅(20倍)とテトラヒドロフラン(30倍)、アセトン(25倍)、酢酸エチル(12倍)ならびにエチルエーテル(6倍)とを組み合わせした場合にもガスの吸収の速さはそれぞれ60、50、38、30倍となり、相乗効果が認められた(実験42-45)。しかし、塩化第一銅(20倍)とエチレングロリド(10倍)と組み合わせた場合にはガス吸収の速さは23倍にしか達しなかった(実験46)。また、塩化第一銅(20倍)と2.0 mol.のエチルアルコール(120倍)を組み合わせた場合にも、ガス吸収は120倍にしかならなかったが(実験40)、この吸収の速さが本条件下における最大速度であると思われ、適当な条件を選ぶことによりこの場合にも相乗効果を認め得ると考えられる。

塩化第二銅(20倍)と1.0 mol.のエチルアルコール(40倍)を組み合わせると、ガス吸収は55倍になったが(実験47)、塩化第一銅と組み合わせた場合には80倍にも達しており、塩化

表 6-8 プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルとの反応 —

塩化（酸化）銅ならびに有機化合物の同時添加の影響

| 実験 番号 | 添 加 物 | | 反応時間 *1 min. | 一酸化炭 素 吸収量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 一酸化炭 素 吸 収 *2 相対速度 | 生成物 *3 mol./mol. HCo(CO) ₄ |
|----------|---|---|--------------------|---|--------------------------------|---|
| | 量 mol./ mol. 構造式 HCo(CO) ₄ | 量 mol./ mol. 名 称 HCo(CO) ₄ | | | | |
| 37 | CuCl 0.10 | エチルアルコール 0.5 | 100 | 0.82 | 30 | 0.5 |
| 38 | CuCl 0.10 | エチルアルコール 1.0 | 50 | 0.85 | 80 | 0.5 |
| 39 | — | エチルアルコール 1.0 | 90 | 0.77 | 40 | 0.5 |
| 40 | CuCl 0.10 | エチルアルコール 2.0 | 50 | 0.83 | 120 | 0.5 |
| 41 | — | エチルアルコール 2.0 | 90 | 0.93 | 120 | 0.5 |
| 42 | CuCl 0.10 | テトラヒドロフラン 3.0 | 50 | 0.70 | 60 | |
| 43 | CuCl 0.10 | アセトン 3.0 | 80 | 0.78 | 50 | 0.6 |
| 44 | CuCl 0.10 | 酢酸エチル 3.0 | 70 | 0.78 | 38 | 0.5 |
| 45 | CuCl 0.10 | エチルエーテル 2.0 | 70 | 0.70 | 30 | 0.4 |
| 46 | CuCl 0.10 | エチレンクロロヒドリン 3.0 | 60 | 0.45 | 23 | 0.2 |
| 47 | CuCl ₂ 0.10 | エチルアルコール 1.0 | 80 | 0.89 | 55 | 0.7 |
| 48 | CuCl ₂ 0.10 | CuCl ₂ 0.10 | 110 | 0.70 | 20 | 0.4 |
| 49 | Cu ₂ O 0.01 | エチルアルコール 1.0 | 60 | 0.80 | 90 | 0.6 |
| 50 | Cu ₂ O 0.01 | エチレンクロロヒドリン 3.0 | 120 | 0.65 | 55 | 0.5 |

* 1 一酸化炭素常圧、0°C、プロピレンオキシド 1.6 mol./mol. HCo(CO)₄、トルエン溶媒

* 2 実験 I (表 6-5) のガス吸収の速さに対する各反応のガス吸収の速さ。

* 3 β-オキシ酪酸エチル。

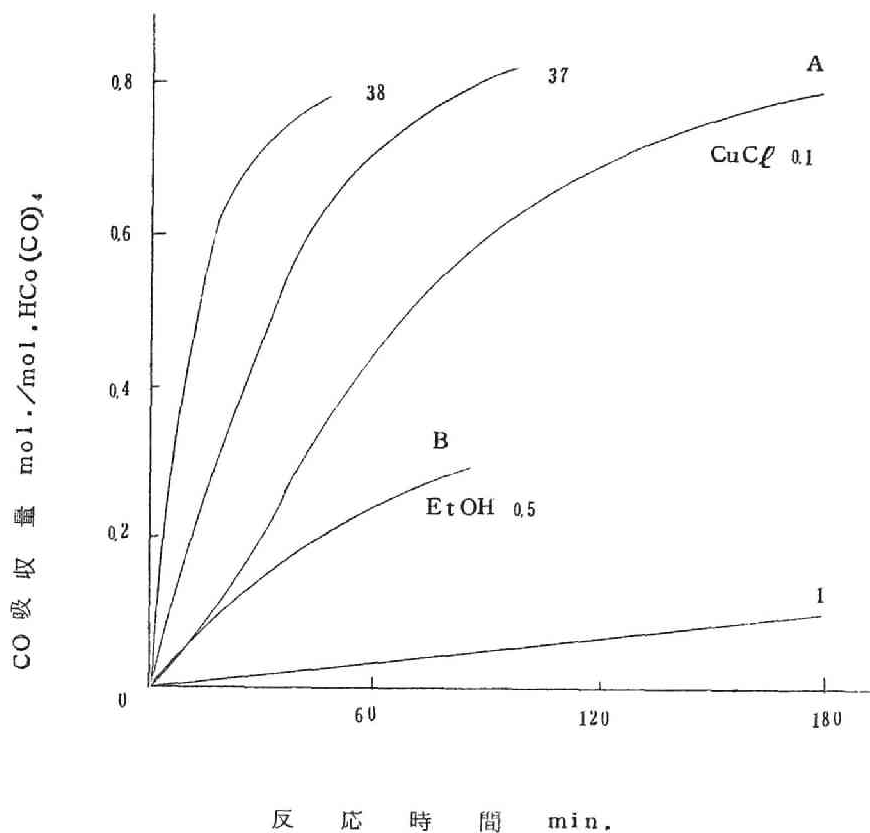


図6-10 一酸化炭素吸収曲線

プロピレンオキシドと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ との反応における

塩化第一銅ならびにエチルアルコール同時添加の影響

A: CuCl 0.1 mol./mol. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ のみを添加

B: EtOH 1.0 " のみを添加

37, 38 : 実験番号

一銅と組み合した場合には80倍にも達しており、塩化第一ならびに第二銅は有機化合物と組み合した場合にはその挙動が異なるものと思われる。

しかし、塩化第一銅(20倍)と塩化第二銅(20倍)を組み合しても、ガス吸収は20倍に

なるに過ぎず、無機化合物相互の組み合わせは効果がないものと推定される（実験48）。

酸化第一銅（70倍）と1.0 mol.のエチルアルコール（40倍）とを組み合わせした場合にも、ガス吸収は90倍になったが、エチレンクロヒドリン（10倍）と組み合わせると、ガス吸収は酸化第一銅を単独に加えた場合よりも遅くなり、55倍となった（実験50）。

以上の実験により、塩化第一、第二銅ならびに酸化第一銅と有機化合物とを組み合わせると、一般に相乗効果のあることがわかるが、この中では塩化第一銅の場合が顕著である。

6.7 エピクロヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応における

酸化第一銅の添加の影響

前節においてはコバルトヒドロカルボニルとエピクロヒドリンとの反応に対してエチルアルコールを添加した場合の影響について述べ、この反応はプロピレンオキシドの場合と同様にエチルアルコールの添加によって著しく促進されることを明らかにした。

本節においては、コバルトヒドロカルボニルとエピクロヒドリンの反応における酸化第一銅の添加の影響を検討した。さらに、酸化第一銅とエチルアルコールを共に添加した場合の影響も検討した。実験結果を表6-9ならびに図6-11、6-12に示した。なお、反応はすべて一酸化炭素雰囲気下、0℃、トルエン溶媒中で行なった。反応生成物の分析は第5章と同様に行なった。

図6-11の結果からエピクロヒドリンの場合にも酸化第一銅は促進作用を有することがわかる。実験52、によると、エピクロヒドリンのモル比14.5の場合、0.1 mol.の酸化第一銅を加えるとガス吸収が促進され、促進される程度は図から明らかなように丁度1.0 mol.のエチルアルコールを添加した場合と等しかった。この場合にも γ -クロル- β -オキシ酪酸エステルが好収率で得られており、 γ -クロル- β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応が促進されている。したがって、0.1 mol.の酸化第一銅と1.0 mol.のエチルアルコールの効果は同じであると云える。しかし、酸化第二銅の添加量を0.2 mol.に増加しても、促進作用は0.1 mol.の場合と変わらなかった（実験57）。一方、エチルアルコールの場合には、前節に述べたように添加量に比例して促進作用も増大しており、この点において酸化第一銅とエチルアルコールの反応挙動は異なっている。

図6-12には、酸化第一銅の量を0.1 mol.とし、エチルアルコールならびにエピクロヒドリンの量（モル比）をそれぞれ変えた場合の吸収曲線を示した。この結果によると、酸化第一銅とエチルアルコールを共に添加した場合には、一酸化炭素の吸収はエチルアルコールを単独に

表6—9 エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応—

酸化銅ならびにエチルアルコールの添加の影響

| 実験 番号 | 添 加 物 | | エピクロルヒ ドリン モル比 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 反応 ^{*1} 時間 min. | 一酸化炭素 吸収量 mol./mol. HCo(CO) ₄ | 一酸化 炭素 吸収 ^{*2} 相対 速度 | 生 成 物 ^{*3} mol./mol. HCo(CO) ₄ |
|----------|--|---|---|--------------------------------|---|---|--|
| | 酸化 第一 銅 mol./mol. HCo(CO) ₄ | エチル アルコ ール mol./mol. HCo(CO) ₄ | | | | | |
| 51 | — | 1.0 | 14.5 | 180 | 0.61 | 1 | 0.4 |
| 52 | 0.1 | — | 14.5 | 220 | 0.67 | 1 | 0.3 |
| 53 | 0.2 | — | 14.5 | 200 | 0.70 | 1 | 0.3 |
| 54 | 0.1 | 2.0 | 14.5 | 170 | 0.75 | 1.4 | 0.2 |
| 55 | 0.1 | 3.0 | 14.5 | 160 | 0.76 | 2.1 | 0.6 |
| 56 | 0.1 | 4.0 | 14.5 | 140 | 0.66 | 2.9 | 0.3 |
| 57 | 0.1 | 8.0 | 14.5 | 90 | 0.57 | 6.3 | 0.5 |
| 58 | 0.1 | 8.0 | 5.8 | 120 | 0.54 | 2.6 | — |
| 59 | 0.1 | 8.0 | 8.7 | 70 | 0.53 | 4.0 | — |
| 60 | 0.1 | 8.0 | 11.6 | 60 | 0.55 | 5.1 | 0.3 |

*1 一酸化炭素常圧、0℃。

*2 実験51 の ガス吸収の速さに対する各反応のガス吸収の速さ。

*3 γ -クロル- β -オキシ酪酸エチル。

加えた場合よりも遅くなった。エピクロルヒドリンのモル比14.5として、エチルアルコールを単独にそれぞれ2.0、3.0、4.0 mol.加える場合には、ガスの吸収はエチルアルコール 1.0 mol. 加えた場合（実験51）よりも2、3、4倍となるのに対して、これらの場合酸化第一銅が共存すると、ガス吸収はそれぞれ1.4、2.1、2.9倍にしか達しなかった（実験54—56）。

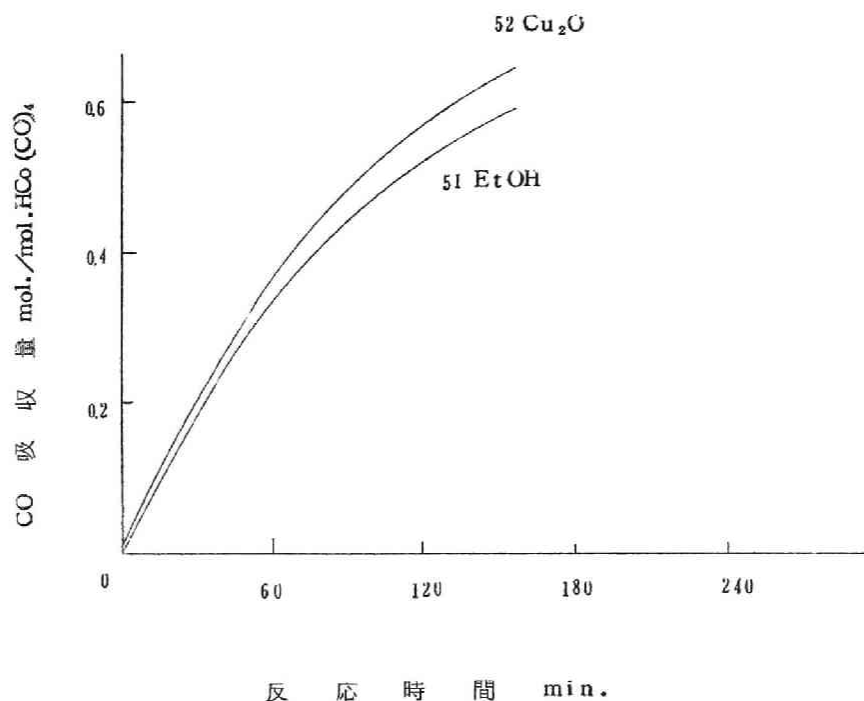


図6-11 一酸化炭素吸収曲線——
 エピクロルヒドリンと HCo(CO)_4 との反応における
 酸化第一銅の添加の影響
 51、52：実験番号（表6-9と共通）

すなわち、酸化第一銅はエチルアルコールの促進効果を減少している。また、エチルアルコールの添加量を 8.0 mol. と一定にし、エピクロルヒドリンのモル比をそれぞれ14.5、11.6、8.7、5.8と変えた場合のガス吸収の速度は実験51に比べると10、8、6、4倍も大きいものに対して、酸化第二銅が共存すると、ガス吸収速度はそれぞれ6.3、5.1、4.0、2.6倍に減少した（実験57-60）。上記のいずれの場合にも、 γ -クロル- β -オキシ酪酸エチルが主に得られておる。

以上の結果から、エチルアルコールと酸化第一銅を共に添加した場合の、一酸化炭素の吸収の

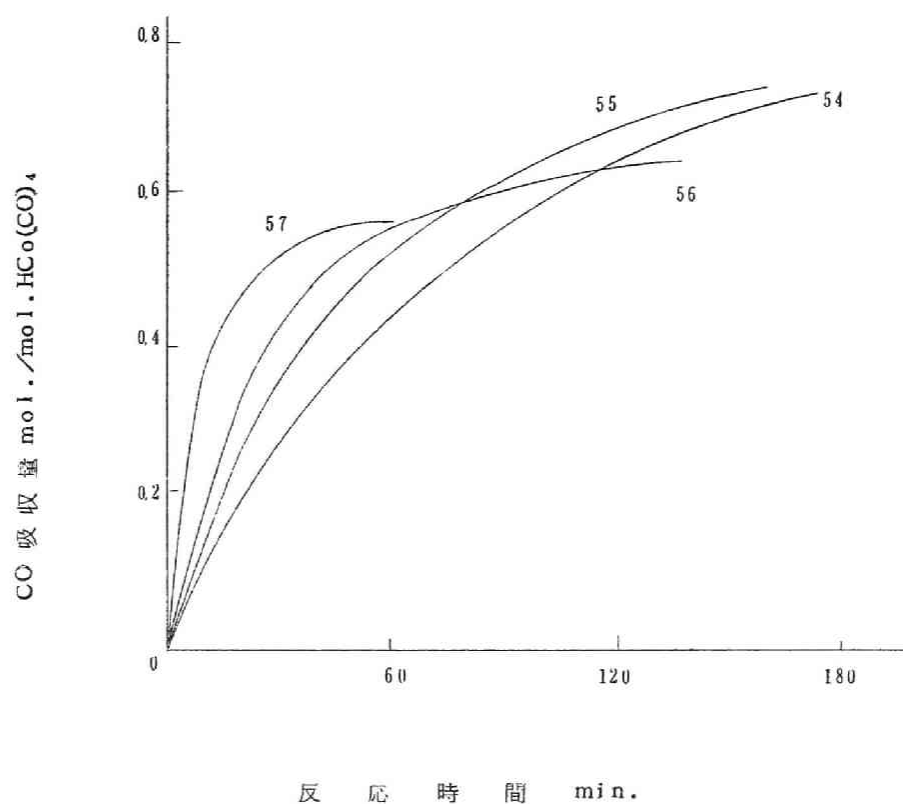


図6-12 一酸化炭素吸収曲線

エピクロルヒドリンと HCo(CO)_4 との反応における

酸化第一銅とエチルアルコールの同時添加の影響

54-57 : 実験番号 (表6-9と共通)

速さはアルコール単独の場合の速さの約 $\frac{2}{3}$ になっている。すなわち、次式が成立する。

反応速度（ガス吸収速度） $= 0.6 \sim 0.7 k$ [エチルアルコール] [エピクロルヒドリン]

この式を参考にすると、酸化第一銅とエチルアルコールとを組み合わせた場合には、酸化第一銅はみずからの促進効果を消失するばかりでなく、エチルアルコールとエピクロルヒドリンとからの活性錯体の主成を妨げているように思われる。

7.4 まとめ

プロピレンオキシドならびにエピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルとの反応における各種無機化合物の添加の影響を検討した。また、有機化合物と無機化合物を同時に添加した場合の影響も併せて検討した。実験結果を要約すると次の通りである。

1) プロピレンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応において、第Ib族に属する銅、銀の各種無機化合物ならびに塩化アルミニウムを少量添加すると、 β -オキシブチリルコバルトカルボニルの生成反応は著しく促進される。これら無機化合物の促進作用は次の順序に減少した。酸化第一銅、70>酸化第二銅、60>塩化アルミニウム、30>酸化銀、27>塩化第一ならびに第二銅、ヨウ化第一銅、20>塩化銀、9>銅粉、4>添加物なし、1。

なお、これらの数値はいずれの場合にも反応初期における一酸化炭素吸収速度をとって比較したものである。すなわち、以上の化合物の中では、酸化第一銅が最も大きい促進作用を有している。反応の促進には、酸化第一銅ならば僅か約 $0.005 \text{ mol. / mol. HCo(CO)}$ 、添加するだけで充分である。

しかし、次のハロゲン化金属は反応促進作用を持たない。

塩化亜鉛、塩化ニッケル、塩化鉄 (FeCl_3)、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化パラジウム、塩化チタン (TiCl_4)。

2) プロピレンオキシドの反応において、酸化銅または塩化銅と一緒にエチルアルコールのような単独で反応促進作用を有する有機化合物を添加すると、その促進作用は両者を個々に添加する場合に比べて著しく増大し、相乗効果が認められた。しかし、塩化第一銅と第二銅を同時に添加しても促進作用は増大しない。

3) エピクロルヒドリンとコバルトヒドロカルボニルの反応も酸化第一銅を少量添加すると促進され、 α -クロル- β -オキシブチリルコバルトカルボニルを与える。しかし、エチルアルコールと一緒に酸化第一銅を添加すると、促進作用はエチルアルコールを単独に加える場合よりも減少する。この場合、ガス吸収速度は次の式を満足する。

ガス吸収速度 $=0.6\sim0.7k$ [エピクロルヒドリン] [エチルアルコール]

なお、エチルアルコールのみを加えた場合にはガス吸収速度は前節に述べたように次式で与えられた。

ガス吸収速度 $=k$ [エピクロルヒドリン] [エチルアルコール]

すなわち、酸化第一銅とエチルアルコールを同時に添加すると、促進作用はエチルアルコールのみを加えた場合の約 $\frac{2}{3}$ に減少する。

文 献

- 1) I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg & H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc., 78, 5401 (1956) .
- 2) 加藤, 若松, 岩永, 吉田, 工化誌, 64, 2137 (1961) .
- 3) 吉田, 岩永, 森, U. S. Pat. 2848,304 (1958) .
- 4) 岩永, 藤井, 若松, 吉田, 加藤, 工化誌, 63, 960 (1960) .
- 5) 岩永, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 865 (1962) .
- 6) 日本特許, 6319 (1958) .
- 7) 森川, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 430 (1964) .
- 8) 日本特許, 14,608 (1961) .
- 9) R. O. Colclough Jr., J. Polymer Sci., 34, 171 (1959) .

第7章 オレフィンオキシドのヒ

ドロホルミル化反応

7.1 まえがき

第5章においてオレフィンオキシドは一般にオレフィンよりも容易にコバルトヒドロカルボニル、一酸化炭素と反応し β -オキシアルコキシコバルトカルボニルを与えることを明らかにした。Heck¹⁾も同様の事実を認めて報告している。この事実はオレフィンオキシドもオレフィンと同様にヒドロホルミル化を受ける可能性があることを示すものである。しかしオレフィンオキシドのカルボニル化反応に関してはこれまでに僅かの研究²⁻⁵⁾が行なわれているに過ぎない。浜田、²⁾馬場、荻原はエチレンオキシドのヒドロホルミル化反応は起こらないと報告している。Lenel³⁾はエチレンオキシドよりも高級なオレフィンオキシドのヒドロホルミル化反応は生起するが、その生成物は極めて複雑な組成の混合物であって、その分析さえできなかったとしている。一方、オキシ反応に関連して、Seon と Leleu⁴⁾はジコバルトオクタカルボニルを触媒として、エチレンオキシドと一酸化炭素、水を反応させて、ヒドロアクリル酸2-オキシエチルを得ている。また、Eiseumann, Yamartino, Howard⁵⁾はジコバルトカルボニルを触媒としプロピレンオキシド、一酸化炭素、メチルアルコールを反応させると β -オキシ酪酸メチルが生成すると報告している。

本章においてはプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンならびにエチレンオキシドのヒドロホルミル化反応の可能性について検討した。この研究によって、Ⅰ) プロピレンオキシドは80～100℃の比較的低温でヒドロホルミル化を受け、好収率で β -オキシブチルアルデヒドを与えること、また反応系にアルコール、エーテル、ケトンのようなある種の有機化合物を少量添加することによってⅡ) エチレンオキシドのヒドロホルミル化反応の選択性を向上させ、 β -オキシプロピオンアルデヒドを合成することが可能になることⅢ) エピクロルヒドリンのヒドロホルミル化反応を生起させ得ることなどを明らかにした。

7.2 プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応

(1) 実験方法

A) 反応

電磁かきまぜ装置を付した内容300ml. の18-8ステンレス鋼オートクレーブにジコバルトオクタカルボニルのトルエン溶液10ml.(コバルトとして0.22gを含む) およびトルエン80ml.を入れ、これに10gのオレフィンオキシドを加える。オートクレーブ内を水素で置換したのち、一酸化炭素ならびに水素をいずれも所定圧圧入した。かきまぜながら所定温度に保ち、ゲージ圧力の減少が認められなくなるまで反応を続けた。反応後、オートクレーブを流水で急冷し、内容物を取り出した。なお、ジコバルトオクタカルボニルのトルエン溶液は第4章と同様にして調製した。

B) 生成物の分析

内容物を300ml. のビーカーに移し、トルエン不溶のものを傾泻法によって分離した。多くの場合に、油状あるいはゲル状のトルエン不溶の生成物が生成した。トルエン可溶の生成物はガスクロマトグラフ分析ならびに赤外線吸収スペクトル分析を行なって定量した。ガスクロマトグラフによる同定には標準試薬との混合試料を使用した。ガスクロマトグラフ分析はD.L.P.-セライトカラム3m、内径3mmのものを使用し、カラム温度80~130℃、キャリアガス(水素)流速50~100ml./min. の条件で行なった。赤外線吸収スペクトル分析には島津自記赤外分光光度計IR-27形を使用した。標準試薬としては次のものを用いた。アセトン、 β -オキシブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、n-ブチルアルコール、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソブチルアルコール。

試薬は市販品を使用した。

(2) 結果

A) 反応温度の影響

まず、プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応における反応温度の影響を検討した。実験結果を表7-1に示した。なお、反応温度は80~120℃の範囲について検討した。溶媒にはトルエンを使用した。

表に示した条件のもとでは、80℃以上になると比較的すみやかにゲージ圧力の減少するのが認められ、プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応が生起しているものと思われる。実験1に示したように115~120℃の場合には2.5時間で約1mol./mol.-プロピレンオキシドのガス吸収が認められた。この場合、ガスクロマトグラフ分析によると20個のピークが得られたが、その内次の10個のピークは標準試薬との混合試料を用いて同定された。プロピレンオキシド9.9、アセトン12.4、イソブチルアルデヒド19.1、メタクロレイン21.5、n-ブチ

表7-1 プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応

| 実験 番号 | 反 応 条 件* | | | 反 応 生 成 物 mol./mol.プロピレンオキシド×100 | | | | | | | | | | | | 分枝構造 生成物 組成 % ^{*4} |
|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|---|-----------------|------------------------|------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| | 反 応 温 度 ℃ | H ₂ / CO | 反応 時間 hr. | アセ トン | β-オ キシブ チルア ルデヒ ド | クロト ンアル デヒド | n-ブ チルア ルデヒ ド | n-ブ チルア ルコー ル | α-メチ ル-β- オキシブ チルア ルデヒ ド | メタ クロレ イン | イソブ チルア ルデヒ ド | イソブ チルア ルコー ル | ポリマ ー 性状 | ヒドロホ ルミル化 生成物収 量 合計 | ヒドロホル ミル化生 成物+ア セトン | |
| 1 | 115~120 | 1.0 | 2.5 | 5.1 | 3.3 | 微 | 16.4 | 2.3 | 微 | 微 | 5.1 | 1.5 | 油状 | 28.6 | 79.6 | 23.0 |
| 2 | 105~110 | 1.4 | 1.0 | 2.1 | 2.4 | 1.2 | 8.5 | 微 | (7.5) | 0.8 | 4.9 | 0.6 | 油状 | 47.5 | 68.5 | — |
| 3 | 90~95 | 1.0 | 3.0 | 5.4 | 5.6 | 5.4 | 1.4 | 微 | 0 | 0.8 | 1.2 | 微 | 油状 | 64.8 | 71.2 | 3.1 |
| 4 | 85~90 | 1.0 | 3.0 | 1.5 | 4.2 | 0.9 | 0.7 | 0 | 微 | 微 | 0.5 | 0 | 油状 | 44.1 | 59.1 | 1.5 |
| 5 | 80~85 | 1.0 | 2.0 | 4.6 | 4.2 | 1.2 | 0.6 | 0 | 微 | 微 | 微 | 0 | 油状 | 43.8 | 48.4 | <1 |
| 6 ^{*2} | 110~115 | 2.0 | 0.7 | 2.4 | 1.8 | 3.8 | 9.3 | 微 | 0 | 微 | 3.4 | 0.2 | ゲル状 | 34.7 | 58.7 | 10.5 |
| 7 ^{*3} | 110~115 | 2.0 | 1.0 | 6.4 | 2.0 | 1.5 | 微 | 0 | 微 | 2.1 | 0 | 0 | ゲル状 | 37.1 | 43.5 | 5.7 |

*1 トルエン 80ml, Co₂(CO)₈—トルエン 10ml (Co: 0.22g),

プロピレンオキシド 10ml, ガス初圧 150~160 atm.

*2 ピリジンを2 mol./mol. Co₂(CO)₈ 添加した。

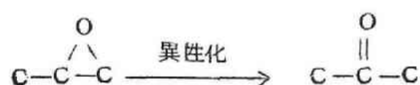
*3 ピリジンを4 mol./mol. Co₂(CO)₈ 添加した。

*4 $\frac{\text{分枝構造生成物}}{\text{全ヒドロホルミル化生成物}} \times 100$

ルアルデヒド 25.3、イソブチルアルコール 45.4、クロトンアルデヒド 53.0、n-ブチルアルコール 72.6、トルエン 100、 β -オキシブチルアルデヒド^{*} 194 (数値は相対保持時間を示す。) 相対保持時間 163 のピークは α -メチル- β -オキシプロピオンアルデヒド^{**}であると推定された。残り 9 個のピークの保持時間は β -オキシブチルアルデヒドの保持時間よりも大きかった。これらのものはガスクロマトグラフ分析では同定できなかったが、反応温度が 100℃以下になると、これらのピークはいずれもほとんど消失した。この点からこれらのものはヒドロホルミル化反応により得られるアルデヒド類の縮合反応などによる副反応生成物であると考えられる。

表 7-1 の結果から明らかなように、プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応は生起するが、この際、反応温度が著しい影響を与えることがわかる。

反応温度が通常のおキシ反応温度 115~120℃の場合、アセトンの収率は 50 mole-% に達し、この条件ではプロピレンオキシドの異性化反応が容易に起った。^{***}

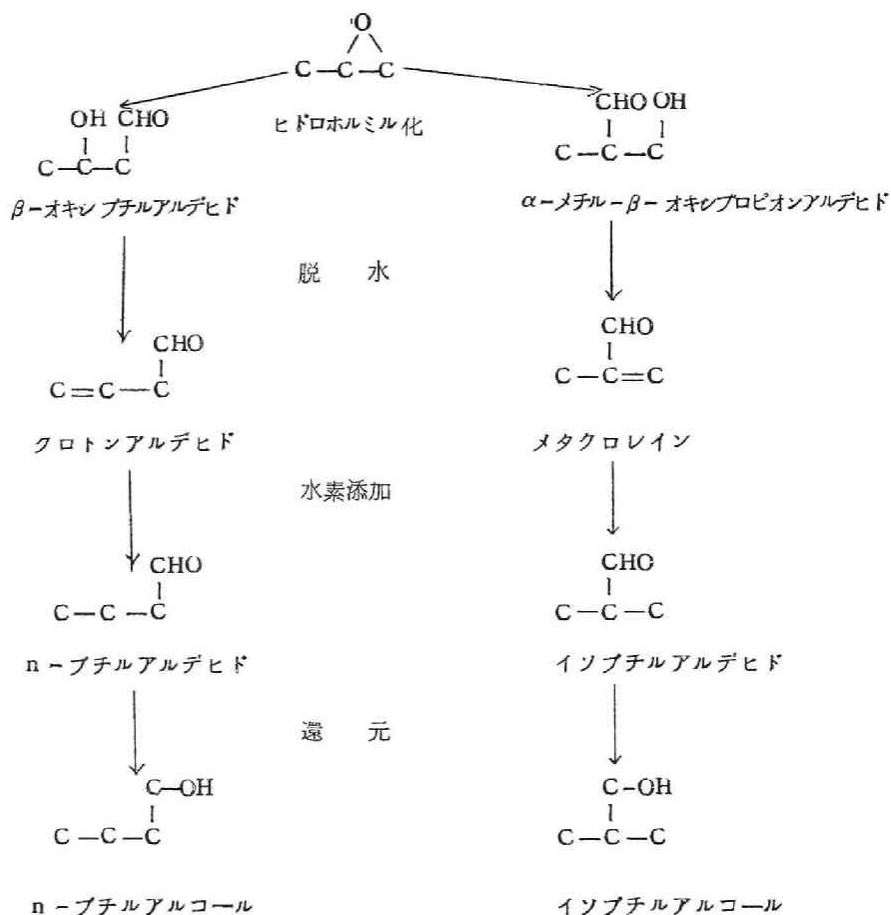


* β -オキシブチルアルデヒドはこの反応の主生成物である。この化合物は減圧蒸溜により単離され、その赤外線吸収スペクトルは 3350 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} の位置にオキシ基ならびにカルボニル基による強い吸収を示した。また、このものは 2,4-ジニトロフェールヒドラゾンを与え、さらに、130℃でガスクロマトグラフ分析を行うと、クロトンアルデヒドのピークが得られた。以上の結果に基づき、この化合物は β -オキシブチルアルデヒドであると結論された。

** α -メチル- β -オキシプロピオンアルデヒドの標準試薬は得られなかった。しかし、このものの脱水さらに水素添加に基づいて得られる筈のメタクロレインならびにイソブチルアルデヒドが生成されておること、またこのものの相対保持時間は β -オキシブチルアルデヒドのそれよりも若干小さいと思われることから、相対保持時間 163 のピークは α -メチル- β -オキシプロピオンアルデヒドであると推定された。

*** チャージしたプロピレンオキシドを基準にとる。

しかし、 β -ヒドロキシ- n -ならびにイソブチルアルデヒド^{*}、ブチルアルデヒドならびにブチルアルコールなども得られており、その総計は約30mole%に達した。これらのものは次の経路を経て生成するものと考えられる。



この場合には β -オキシブチルアルデヒドよりも n -ならびにイソブチルアルデヒドの方が多く得られており、上記の過程において容易に脱水さらに水素添加反応が起ったことを示している。また、分枝構造の生成物の割合は23mole%^{**}にも達している。一方、第5章に述べたように

* チヤージしたプロピレンオキシドを基準にとる。

** 全ヒドロホルミル化生成物（アルデヒドならびにアルコール類）を基準にとる。

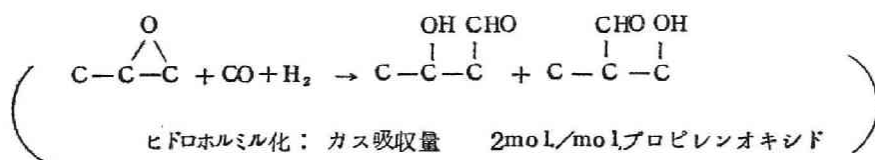
コバルトヒドロカルボニルの反応の場合には、分枝構造の生成物はほとんど得られなかったが、上記の事実は高温ではオレフィンオキシド構造 $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}$ のいずれの炭素もカルボニル化されることを示している。なお、アセトンと上記アルデヒド、アルコール類の収率を加えても 80mole-% に達しなかった。しかし、この他にトルエンに不溶の油状生成物が得られており、このものはヒドロホルミル化^{*}一脱水などによって得られたアルデヒド類の一部が重合あるいは縮合して生成されたものと考えられる。

実験 2 には反応温度 105~110℃における結果を示した。表の結果から明らかなように、アセトンの収率は 21mole-% に減少した。一方、 β -オキシブチルアルデヒドの収率は 24mole-% に増大し、ヒドロホルミル化反応によるアルデヒドならびにアルコール類の収率は合計すると 40mole-% に達した。しかし、分枝構造の生成物の割合は 15.5% に減少している。

実験 3 の結果によると、さらに反応温度を 90~95℃に下げると、アセトンの収率は 6.4mole-% に減少し、 β -オキシブチルアルデヒドの収率は 56mole-% に増大した。しかも分枝構造の生成物の割合は 3% ほどに減少している。これらの結果からこの条件下では、プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応の選択性が著しく増大していることがわかる。しかし、ヒドロホルミル化生成物の収率は総計 65mole-% であって、なお 30mole-% の重合ならびに縮合物が生成していると推定される。

実験 4、5 には反応温度 85~90、80~85℃における結果を示した。これらの場合にも、アセトンの収率は比較的小さく、 β -オキシブチルアルデヒドの収率は 42mole-% に達した。分枝構造の生成物の割合は反応温度が低いほど減少し、80~85℃では 1% 以下であった。し

- * ガス吸収量はこの場合約 1mol./mol. プロピレンオキシドであった。しかしチヤージしたプロピレンオキシドの 50% はアセトンへ異性化しており、残り 50% のプロピレンオキシドに対しては約 2mol./mol. の吸収が起っている。したがって、残り 50% のプロピレンオキシドはほとんどヒドロホルミル化を受けたと考えられる。



かし、重合ならびに縮合物の収率はこの場合にも40～50 mole-%に達しており、90～95℃の場合よりも増大している。

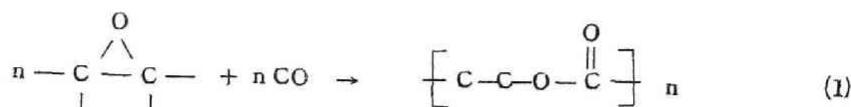
以上の結果から、80～120℃の温度範囲ではプロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応には90～95℃の反応温度が最も良い結果を与えることがわかる。

実験6、7にはピリジンをそれぞれ2、4 mol./mol. ジコバルトオクタカルボニル添加し、110～115℃における反応の結果を示した。これらの結果によれば、ピリジンの添加によりアセトンの収率が減少するが、一方において、プロピレンオキシドの反応率も減少することがわかる。Eisenmann⁶⁾はジコバルトオクタカルボニルによるプロピレンオキシドのアセトンへの異性化反応はピリジンの添加により阻害されると報告している。上記の事実はピリジンの添加によって異性化反応と併せてヒドロホルミル化反応も阻害されることならびにゲル状ポリマーが多くなることを示している。

B) 混合溶媒の影響—添加物の影響

第6章においてはコバルトヒドロカルボニルとプロピレンオキシドとの反応に対する各種有機化合物の添加の影響について述べた。その結果によれば、この場合、β-オキシブチルコバルトカルボニルの生成反応は各種有機化合物を比較的少量添加することによって著しく促進され、中でもエチルアルコールの促進作用が最も大きいことが認められた。これに関連して、プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応におけるトルエン—エチルアルコールあるいはエチルエーテル(90:10体積比)の混合溶媒の影響を検討した。実験結果を表7-2に示した。

* エチレンと一酸化炭素の高圧下での共重合によるポリケトン合成に関してはこれまでも研究がある。これに関連してオレフィンオキシドと一酸化炭素の共重合の可能性が考えられる。例えば、次のようにポリエステル生成が期待される。



しかし、この方面に関する研究はまだ行われていない。プロピレンオキシドのヒドロホルミル化の際に得られるポリマーの構造は不明であるが、二三の生成機構が考えられ、(1)式に示したポリエステル生成も否定できない。

これらの結果によると、プロピレンオキシドはほとんど反応しており、ガス吸収量は $1.5 \sim 1.9 \text{ mol. / mol.}$ プロピレンオキシドに達し、ヒドロホルミル化反応がほぼ定量的に進行していると推定される。しかし、 β -オキシブチルアルデヒドなどのヒドロホルミル化生成物の収率は $20 \sim 30 \text{ mole-}\%$ に達するに過ぎなかった。一方、トルエン不溶な油状ポリマーはトルエン単独溶媒の場合に比べると一段と減少している。以上の結果から、ヒドロホルミル化生成物の大部分（約 $50 \sim 70 \text{ mole-}\%$ ）はトルエン可溶の重合ならびに縮合物になっているものと推定される。したがって、トルエン-エチルアルコール系などの溶媒を使用すると、トルエン不溶の高重合物の生成が阻害されることが考えられる。

以上のようにプロピレンオキシドは比較的容易にヒドロホルミル化を受けるが、同時に生成物はヒドロホルミル化の条件において容易に重合あるいは縮合するものと思われる。

表7-2 プロピレンオキシドのヒドロホルミル化反応

— 添加物の影響

| 実験 番号 | 反 応 条 件 * | | | ガス 吸収 量*4 | 生 成 物 mol./mol.プロピレンオキシド×100 | | | | | | | | | | 分枝構造 生成物 組成 *3 % |
|----------|-----------------|------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|----------|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------|---|----------------------------|---|-----------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | 反 応 温 度 ℃ | 反 応 時 間 hr | 添加物 量 | | プロピ レンオ キシド | アセ トン | β-オ キシ ブチ ルア ルデヒ ド | クロ ト ン アル デヒド | n-ブ チル アル デヒ ド | α-メ チル-β- オキシ ブチ ルア ルデヒ ド | イソ ブチ ルア ルデヒ ド | メチ ル コハ ク 酸 ジ エ チ ル | ポリマ ー 性 状 | ヒドロ ホル ミル 化生成 物 収率合計 | |
| 8 | 100~104 | 1.5 | EtOH 1.0 | 1.7 | 0 | 2.4 | 6.2 | 4.6 | 3.4 | 0.9 | 1.4 | 2.0 | 油状少 | 18.5 | 12.5 |
| 9 | 84~89 | 1.7 | EtOH 1.0 | — | 0 | — | 21.5 | 3.9 | — | 1.6 | — | 3.7 | 〃 | 30.7 | 5.2 |
| 10 *2 | 81~86 | 2.5 | EtOH 1.0 | — | 0 | 6.6 | 9.2 | 1.4 | — | 微 | — | 3.0 | 〃 | 13.6 | ~0 |
| 11 | 79~80 | 1.0 | EtOH 1.0 | 1.9 | 0 | 9.2 | 13.7 | 1.6 | — | 1.1 | — | 3.2 | 〃 | 19.6 | 5.6 |
| 12 | 83~87 | 3.5 | (Et) ₂ O 1.0 | 1.5 | 7.8 | 4.1 | 20.0 | 4.7 | — | 0 | — | 3.7 | 〃 | 28.4 | ~0 |

*1 トルエン 80ml, Co₂(CO)₈—トルエン 10ml (Co: 0.22g),
プロピレンオキシド 10g, ガス初圧 150~160 atm, H₂/CO = 1.0

*2 H₂/CO = 4.0

*3 $\frac{\text{分枝構造生成物}}{\text{ヒドロホルミル化生成物}} \times 100$

*4 mol./mol. プロピレンオキシド

7.3 エピクロルヒドリンのヒドロホルミル化反応

第5章に述べたようにエピクロルヒドリンもコバルトヒドロカルボニルと反応し、 α -クロル- β -ヒドロキシブチリルコバルトカルボニルを与えるが、プロピレンオキシドに比べると反応性は著しく劣る。前節に関連して、本節ではエピクロルヒドリンのヒドロホルミル化反応について検討した結果を述べる。実験結果を表7-3に示した。

表7-3 エピクロルヒドリンのヒドロホルミル化反応

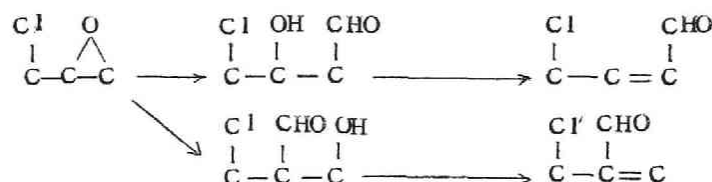
| 実験番号 | 反 応 条 件 | | | ガス吸収量 mol./mol. エピクロル ヒドリン | 生成物 mol./mol. エピクロルヒドリン×100 | | | |
|------|-----------|------------|---|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------|
| | 反応温度 ℃ | 反応時間 hr | エチルアルコール 添加量 mol./mol. エピクロル ヒドリン | | 未反応 エピクロル ヒドリン | α -クロル クロトン アルデヒド | β -クロル メタクロレ イン | ポリマー |
| 15 | 100~110 | 1.0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 105~110 | 1.5 | 0.5 | 0.7 | 5 | 5.0 | 微 | 油状少 |
| 17 | 100~105 | 2.5 | 0.5 | 0.6 | — | 5.8 | 微 | 〃 |
| 18 | 100 | 1.5 | 4.0 | — | ~0 | 20.0 | 3.6 | 〃 |

* トルエン 80ml, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — トルエン 10ml (Co : 0.22g),
 エピクロルヒドリン 10g, ガス初圧 150~160 atm, $\text{H}_2/\text{CO}=1.0$

実験15の結果から明らかなように、トルエン溶媒の場合には反応温度を110℃にしてもガス吸収が認められず、エピクロルヒドリンは未反応のまま回収された。すなわち、エピクロルヒドリンはヒドロホルミル化を受けにくいとともにクロルアセトンへの異性化も起りにくい。

第6章に明らかにしたが、エピクロルヒドリンの場合にもコバルトヒドロカルボニルとの反応はエチルアルコールの添加によって促進されることが認められている。これに関連して、実験16~18にはエチルアルコールを添加した場合の反応結果を示した。これらの場合、ガスの吸

収が認められ、アルデヒドが生成された。このアルデヒドは下記に示したヒドラゾンの元素分析結果ならびにガスクロマトグラフ分析から γ -クロロクロトンアルデヒドならびに β -クロロメタクロレインであると推定された。このものは本反応の主生成物であり、次の経路で生成されることが考えられる。



反応温度が $100 \sim 110^\circ\text{C}$ と比較的高いために脱水反応が容易に起こり、不飽和アルデヒドが主に得られると考えられる。

以上の結果からエチルアルコールを添加することによって、エピクロヒドリンのヒドロホルミル化が可能になることがわかる。しかし、ヒドロホルミル化生成物の収率は 25 mole-\% と僅かであった。また、トルエンに不溶なポリマーの生成も少量であった。

| * ヒドラゾン | 元素組成 (%) | | | |
|---|------------|------|------|------|
| | C | H | N | Cl |
| 生成アルデヒド 2,4-ジニトロフェニル ヒドラゾン | 42.5 | 3.22 | 19.4 | 12.7 |
| γ -クロロクロトン アルデヒドの2,4- ジニトロフェニルとドラゾン理論値 | 42.2 | 3.15 | 19.6 | 12.6 |

7.4 エチレンオキシドのヒドロホルミル化反応

エチレンオキシドのヒドロホルミル化反応における反応温度ならびに有機化合物の添加の影響を検討した。実験結果を表7-4、ならびに7-5に示した。

表7-4 エチレンオキシドのヒドロホルミル化反応

| 実験番号 | 反応条件* | | | ガス吸収量 mol./mol. エチレン オキシド | 生成物mol./mol.エチレンオキシド×100 | | |
|------|-----------|--------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------|------------|------------|
| | 反応温度 ℃ | H ₂ /CO | 反応時間 hr. | | アセト アルデ ヒド | アクロ レイン | ポリマー 性状 |
| 19 | 90~100 | 1.0 | 0.8 | 1.3 | 16 | 2.8 | ゲル状多い |
| 20 | 85~86 | 1.0 | 1.3 | 1.2 | 28 | 1.0 | 〃 |
| 21 | 80~82 | 1.5 | 3.0 | 0.8 | 26 | 0.9 | 〃 |

* トルエン 80ml. CO₂(CO)₈—トルエン 10ml. (Co : 0.22g)

エチレンオキシド 8~15g, ガス初圧 150~160 atm.

表7-4には添加物を加えない場合の反応例を示した。この結果から85~100℃の反応において比較的容易にガスの吸収が起こり、吸収量は1.3 mol./mol. エチレンオキシドに達し、ヒドロホルミル化反応が生起しているものと判断される。しかし、期待されたβ-オキソプロピオンアルデヒドの生成は認められず、アクロレンが少量得られたに過ぎない。この他に、異性化生成物であるアセトアルデヒドと比較的多量のゲル状ポリマーが得られた。ガスクロマトグラフ分析では他の化合物の生成は認められなかった。ポリマーの構造は不明であるが、β-オキソプロピオンアルデヒドあるいはアクロレインの重合または縮合物であると考えられる。反応温度を

表7-5 エチレンオキシドのヒドロホルミル化反応

— 有機化合物の添加の影響

| 実験番号 | 反 応 条 件 * | | | | ガス吸収量* | 生成物mol./mol.エチレンオキシド×100 | | | | | |
|------|-----------|--------------------|------------|--------------------------|--------|--------------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------|
| | 反応温度 ℃ | H ₂ /CO | 反応時間 hr | 添加物 mol./mol.エチレンオキシド | | アセト アルデ ヒド | β-オ キシ プロ ピ オ ン ア ル デ ヒ ド | ア ク リ ル 酸 エ チ ル | メ チ ル マ ロ ン 酸 ジ エ チ ル | コ ハ ク 酸 ジ エ チ ル | ポ リ マ ー 性 状 |
| 24 | 75~76 | 1.0 | 4 | EtOH 0.5 | 1.0 | 20 | 4.1 | 0.6 | 0.2 | 1.2 | 油状少 |
| 25 | 80~81 | 1.0 | 2 | EtOH 0.5 | 0.5 | — | 12 | — | — | — | 〃 |
| 26 | 80~83 | 1.0 | 2.5 | EtOH 1.0 | — | 9.3 | 10 | 0.9 | 0.5 | 4.0 | 〃 |
| 27 | 80~83 | 1.7 | 1 | EtOH 1.0 | — | 28 | 1.2 | 2.3 | 0.4 | 1.4 | 〃 |
| 28 | 80~90 | 1.0 | 1 | EtOH 1.0 | 1.5 | 12 | 1.8 | 4.3 | 0.4 | 1.9 | 〃 |
| 29 | 85~95 | 1.0 | 1 | EtOH 1.0 | — | 5.1 | 13 | 3.0 | 微 | 2.1 | 〃 |
| 30 | 80~83 | 1.0 | 3.5 | Et ₂ O 1.0 | 1.7 | — | 4.1 | 0 | 0 | 0 | 〃 |
| 31 | 80~83 | 1.0 | 3.5 | T.H.F. ^{*2} 1.0 | — | 42 | 10 | 0 | 0 | 0 | 〃 |
| 32 | 80~83 | 1.0 | 3.5 | M.E.K. ^{*3} 1.0 | — | 32 | 9.6 | 0 | 0 | 0 | 〃 |

* 1 トルエン 80ml, Co₂(CO)₈—トルエン 10ml (Co: 0.22g),

エチレンオキシド 8~15g, ガス初圧 150~160 atm

* 2 T.H.F.= テトラヒドロフラン

* 3 M.E.K.= メチルエチルケトン

* 4 mol./mol. エチレンオキシド

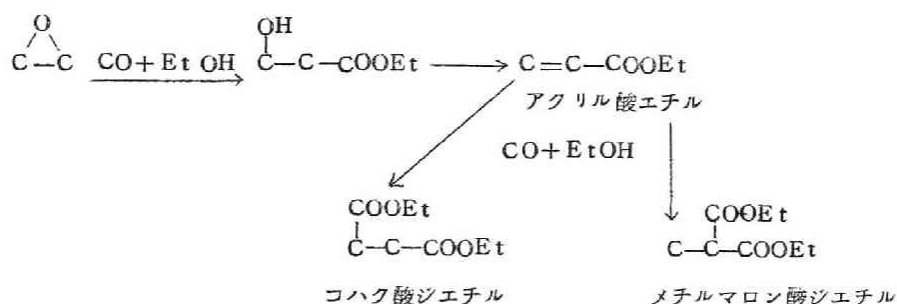
80℃に下げると、ガスの吸収は比較的遅くなったが、目的のヒドロホルミル化生成物は得られず、ゲル状ポリマーが多く得られた。

以上の結果からエチレンオキシドもプロピレンオキシドと同様に80~100℃で比較的容易にヒドロホルミル化を受けてまずβ-オキシプロピオンアルデヒドを与えるが、このものはヒド

ロホルミル化の反応条件下では不安定であり、さらに重合ならびに縮合などの副反応が生起してポリマーを与えるものと推定される。

表 7-5 には有機化合物を添加した場合の反応例を示した。なお、有機化合物としてエチルアルコール、エチルエーテル、テトラヒドロフランならびにメチルエチルケトンなどを 0.5 あるいは 1.0 mol./mol. -エチレンオキシド添加し、75~90℃で反応を行なった。

表の結果から、表のいずれの場合にもガスの吸収が起こり、ヒドロホルミル化生成物である β -オキシプロピオンアルデヒドが生成することがわかる。この他に、エチルアルコールを添加した場合には、アクリル酸エチル、メチルマロン酸ジエチルならびにコハク酸ジエチルが得られたが、これらの化合物は次の経路を経て生成されるものと考えられる。



β -オキシプロピオンアルデヒドはガスクロマトグラフ分析ならびに 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン^{*}を誘導し、その元素組成、融点測定を行なって確認定量した。

* エチレンオキシドよりの生成物（相対保持時間 155、トルエンのそれを 100 とする）は過マンガン酸カリで処理すると、ガスクロマトグラムより消失した。また、この生成物を含む溜分に 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの希硫酸溶液を加えると黄色の沈澱を生じた。この沈澱をアルコールクロロホルム混合溶媒から再結晶し、元素分析を行なったところ、次に示す結果を得た。すなわちこのものはアクロレインのヒドラゾンである。一方、 β -オキシプロピオンアルデヒドはヒドラゾン生成の条件下で容易に脱水されアクロレイン^{*}に変わった。以上の結果から、相対保持時間 155 の生成物は β -オキシプロピオンアルデヒドであると結論された。

| ヒ ド ラ ゾ ン | C % | H % | N % | m . p . ° |
|-------------------------------|------|------|------|-----------|
| 生成物の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン | 45.7 | 3.39 | 2.48 | 165~166 |
| アクロレインの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの理論値 | 45.8 | 3.38 | 2.37 | 167 |

β -オキシプロピオンアルデヒドはヒドラゾン生成の条件下では容易に脱水されてアクロレイン^{*}に変わった。
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{CHO} \end{array} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{CHO}$

しかし、上記の β -オキシプロピオンアルデヒドなどのヒドロホルミル化生成物の収率は最も多く得られた場合（実験26）でも16mole-%に達したに過ぎない。また、溶媒に不溶の油状のポリマーも得られたが、その量は有機化合物を添加しない場合に比べると減少している。一方、以上に述べた生成物の他にガスクロマトグラフ分析によると表7-5のいずれの場合にも極めて多くのピークが認められた。しかし、これらのピークはゲル状ポリマーが多量に得られた添加物のない場合には認められなかったものである。これらの結果から、添加物を加えた場合には、比較的低分子量の化合物が多く生成されていると判断される。なお、テトラヒドロフランならびにメチルエチルケトンを添加した場合にはアセトアルデヒドの収率は30~40mole-%にも達するが、一方、同じ条件でエチルアルコールを加えた場合にはアセトアルデヒドの収率は約10mole-%に過ぎなかった（実験26, 31, 32）。すなわち、エチルアルコール以外のテトラヒドロフランなどを添加した場合にはアセトアルデヒドへの異性化が著しい。

以上の結果から、エチルアルコールなどの有機化合物を添加した場合にも、エチレンオキシドのヒドロホルミル化は容易に進行し、しかし、この場合には生成物である β -オキシプロピオンアルデヒドの重合ならびに縮合などの副反応が添加物によって一段と抑制されると推定される。添加物のない場合に比べて溶媒に不溶なポリマーの生成が減少し、溶媒可溶な比較的 low molecular weight のものが増大していることならびに少量ながら β -オキシプロピオンアルデヒドの得られることが以上の考えに基づいて良く理解される。

7.5 まとめ

プロピレンオキシド、エピクロルヒドリンならびにエチレンオキシドをジオクタカルボニルを触媒として、 $H_2:CO=1:1$ の混合ガスと反応させてヒドロホルミル化反応の可能性を検討した。実験結果を要約すると次の通りである。

1) プロピレンオキシドは80~100°Cで容易にヒドロホルミル化を受けて、比較的好収率で β -オキシブチルアルデヒドを生成する。しかし、80°C以下では反応は起こらない。また、100°C以上になると、プロピレンオキシドからアセトンへの異性化反応が著しくなる。

80~100°Cの反応では分枝構造の生成物（アルデヒド、アルコール）も得られるが、反応温度が低いと減少する。この他にかなりの量のトルエン不溶な油状ポリマーが得られ、このものはヒドロホルミル化生成物の重合ならびに縮合などの副反応によって生ずるものと推定される。

反応系にエチルアルコールを加えると、トルエン不溶のポリマーは減少する。

2) エピクロルヒドリンは通常のトルエン溶媒中の反応では110°Cでもヒドロホルミル化

を受けない。しかし、反応系にエチルアルコールを少量添加すると、 100°C でもエピクロヒドリンのヒドロホルミル化反応が可能となり、 α -クロロクロトンアルデヒドが主に得られる。

3) エチレンオキシドの場合には、 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ で容易にガスの吸収が認められ、吸収量は約 $1.5\text{ mol.}/\text{mol.}$ エチレンオキシドに達し、ヒドロホルミル化反応が生起していると考えられる。しかし、ヒドロホルミル化生成物としては少量のアクロレインが得られるに過ぎず、その他には多量のゲル状ポリマーが得られるのみである。このポリマーはヒドロホルミル化生成物の重縮合物であると推定される。

反応系にアルコール、エーテル、ケトンのような有機化合物を添加すると、ゲル状ポリマーの生成が減少し、 β -オキシプロピオンアルデヒドが得られる。すなわち、上記の有機化合物を添加することによって、重合ならびに縮合反応を抑制し、ヒドロホルミル化生成物の β -オキシプロピオンアルデヒドの合成が可能となる。

文 献

- 1) R.F.Heck, J. Am. Chem. Soc., 85, 1460 (1963) .
- 2) 浜田, 馬場, 荻原, 大阪大学産研報告 14, 207 (1957) .
- 3) P.O.Lenel, Proc. Chem. Soc., 1958, 50 .
- 4) M.Seon & J.Leleu, U.S. Pat. 278,226, Feb. 19 (1957) ; Chem. Abstracts, 10564 (1957) .
- 5) J.L.Eisenmann, R.L.Yamartino & J.F.Howard Jr., J. Org. Chem. 26, 2102 (1961) .
- 6) J.L.Eisenmann, J. Org. Chem. 27, 2706 (1962) .
- 7) M.M.Brubaker, D.D.Coffman & H.H.Hoehn, J. Am. Chem. Soc., 74, 1509 (1952) .
H.Gilman, Organic Chemistry: An Advanced Treatise, Vol. IV, 1052-1042.

本研究はコバルトヒドロカルボニルの合成法ならびに各種有機化合物との反応性、さらに反応によって生じる有機コバルトカルボニルの異性化反応を検討して、オレフィンのオキシ反応におけるコバルトヒドロカルボニルの作用機構を明らかにし、さらにオレフィンオキシドのヒドロホルミル化反応も可能であることを明らかにしたものである。

第1章ではコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩の合成法について検討した。

各種有機化合物 — コバルト(II)塩について、コバルト錯塩生成能と一酸化炭素との反応性の関係を検討し、従来知られている $\text{L}-\text{シスチン}$ の他に、チオセミカルバジド—コバルト(II)塩も良く反応してコバルトヒドロカルボニルを生成することを明らかにし、さらにこの際 $-\text{SH}$ ならび

$$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{C} \end{array}$$

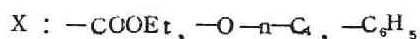
に $-\text{C}-$ 基による S 配位コバルト錯塩の生成することが反応が起るために必要であって、 N ならびに O 配位のコバルト錯塩は一酸化炭素と反応しないことを明らかにした。また、上記の有機イオウ化合物に関連して、シアン化カリウム—コバルト(II)塩と一酸化炭素との反応についても同様に比較検討して、 $\text{L}-\text{シスチン}$ 、チオセミカルバジドならびにシアン化カリウムの各場合におけるコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩の生成機構はRedox Disproportionation機構によって統一的に解釈され得ることを示した。

第2章では、アルキルならびにアシルコバルトカルボニルを合成し、その異性化反応の可能性を研究して、直鎖状のアルキルならびにアシルコバルトカルボニルは分枝状のものへ異性化すること、またこの逆の異性化も生起することを明らかにした。

ブチリルならびにイソブチリルコバルトカルボニルの異性化反応を詳細に検討して、この反応が平衡反応であることを示し、異性化反応は一酸化炭素常圧下よりも窒素雰囲気下で速かに生起して、その平衡組成にまで到達すること、また溶媒によって平衡組成が著しく影響され、ある種の溶媒たとえばテトラヒドロフランならびにジオキサン中では平衡は直鎖構造側にほとんどかた寄っていることなどを明らかにした。

第3章では、各種オレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応を研究して、反応によって生ずる直鎖状ならびに分枝状アシルコバルトカルボニルの組成は、 $\text{C}=\text{C}$ 結合に対する $\text{Co}(\text{CO})_4$ 基の付加の方向とアシルコバルトカルボニルの異性化反応によって決定されることを明らかにし

アクリル酸エチル、n-ブチルビニルエーテルならびにスチレンなどの場合、反応は次のよう
に進行する。



第4章では、アクリル酸エチルのオキシ反応における生成物組成におよぼす反応諸条件の影響を明らかにした。

$$\begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}-\text{COOEt} \xrightarrow{\text{HCo}(\text{CO})_4} \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \\ | \\ \text{COC}(\text{CO})_{3.4} \end{array} \xrightarrow{\text{還元}} \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \\ | \\ \text{CHO} \end{array} \\
 \downarrow \text{異性化} \\
 \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \\ | \\ \text{COC}(\text{CO})_{3.4} \end{array} \xrightarrow{\text{還元}} \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{COOEt} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}
 \end{array}$$

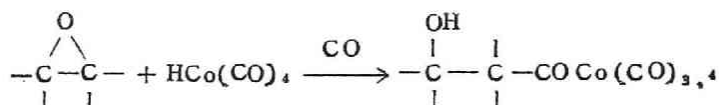
-165-

元反応が容易になり、また一酸化炭素分圧を増大すると、異性化反応が阻害されるので、それぞれ分枝状アルデヒドの生成が増大すると判断される。

第2—4章の研究結果によって、オレフィンのオキシ反応における生成物組成を決定する因子はC=C結合に対するCo(CO)₄基の付加の方向と有機コバルトカルボニルの異性化反応であることが明らかとなった。

第5章では、コバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応を研究した。

オレフィンオキシドは-40～25℃、一酸化炭素常圧下でコバルトヒドロカルボニルならびに一酸化炭素と容易に反応して、β-オキシアルコキシコバルトカルボニルを生成する。



たとえば、エチレンオキシドからβ-オキシプロピオニルコバルトカルボニルが得られる。プロピレンオキシドならびにエピクロルヒドリンのエポキシ結合に対する一酸化炭素の導入される方向は極めて選択的であり、β-オキシブチリル構造のコバルトカルボニルのみが得られる。スチレンオキシドも反応するが比較的容易に還元されてアルコールを与える。これらの結果から、オレフィンオキシドもオレフィンと同様にヒドロホルミル化される可能性のあることが明らかになった。

第6章では、コバルトヒドロカルボニルとオレフィンオキシドとの反応における各種有機ならびに無機添加物の影響を検討した。

プロピレンオキシドの反応において少量の有機化合物を添加すると、反応は著しく促進される。有機化合物の中でも、エチルならびにブチルアルコールを2mol./mol. HCo(CO)₄添加すると反応は約120倍も速くなる。その他、テトラヒドロフラン(30倍)、アセトン(25倍)、酢酸エチル(12倍)、エチルエーテル(6倍)なども反応促進作用を有す。促進作用はこれら化合物のルイス塩基性に基づくものと考えられる。

プロピレンオキシドの反応は、第Ib族に属する銅、銀の各種化合物ならびにAlCl₃の少量の添加によっても促進される。Cu₂Oを0.005mol./mol. HCo(CO)₄添加すると反応は約75倍も速くなる。CuO(60倍)、Ag₂O(27倍)、CuCl、CuCl₂、Cu(CN)₂、CuI(20倍)、AgCl(9倍)、銅粉(4倍)なども反応促進作用を有す。有機ならびに無機添加物を組み合わせると相乗効果が認められる。

スチレンオキシドの場合にもエチルアルコールを添加すると、カルボニル化反応は著しく促進される。

エピクロルヒドリンの場合にも、エチルアルコールは反応促進作用を有し、次式が成立する。
CO 吸収の初期速度 \propto [エチルアルコール] [エピクロルヒドリン]

第7章では、オレフィンオキシドのヒドロホルミル化反応を研究した。

コバルトカルボニルを触媒として、通常のおキシ反応条件下（トルエン溶媒）で、オレフィンオキシドは容易にヒドロホルミル化を受けて、 β -オキシアルデヒドを与える。

プロピレンオキシドよりは β -オキシブチルアルデヒドが主生成物として得られる。この場合、反応温度を80～100℃に保つことが必要であって、これ以下の温度では反応が生起せず、これ以上の温度ではアセトンへの異性化が主反応となり、同時に重合ならびに縮合反応が併発して複雑な生成物を与える。エピクロルヒドリンは上述の条件ではヒドロホルミル化を受けず、エチレンオキシドの場合にはガスの吸収は認められるが多量の重合物と微量のアクロレインを与えるに過ぎない。

エチレンオキシドならびにエピクロルヒドリンの場合に反応系にエチルアルコール、テトラヒドロフランならびにメチルエチルケトンなどのような有機化合物を少量添加すると、エチレンオキシドの場合には重合ならびに縮合などの副反応が抑制され、 β -オキシプロピオンアルデヒドの合成が可能となり、エピクロルヒドリンの場合にはヒドロホルミル化反応が生起して β -オキシ- γ -クロルブチルアルデヒドが主生成物として得られる。

謝 辞

本研究を行なうにあたって、懇切なる御指導を賜った京都大学工学部教授武上善信先生ならびに同助教授横川親雄先生に深く感謝の意を表し、また本研究に多大の御支援をいただいた京都大学大学院学生 政田 浩光君ならびに奥田泰一君に厚く感謝いたします。

